

# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK  
DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN UND BEARBEITET VON  
FRIEDRICH RICHTER

ZEHNTER BAND  
ALS ERGÄNZUNG DES ZEHNTEN BANDES DES HAUPTWERKES



38930  
~i~

BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
SPRINGER-VERLAG

1949

547  
B 424 H

FRIEDRICH RICHTER

unter Mitarbeit von

GÜNTHER AMMERLAHN

RUDOLF OSTERTAG

HILDEGARD BÄRMANN

MARGARETE BAUMANN

ERNA BEGER

ERNST BEHRLE

INGRID DELITZSCH

ANNELOTTE FRÖLICH

ILSE GAEDE

KARL GRIMM

URSULA JACOBSHAGEN

MARIA KOBEL

ELISABETH MATERNE

HANS RICHTER

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im BEILSTEIN-Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1949 by Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg.

Printed in Germany.



## Inhalt.

|  |             |
|--|-------------|
| Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen . . . . .    | Seite<br>IX |
| Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften . . . . .            | XXVIII      |
| Weitere Abkürzungen . . . . .                                    | XXXI        |
| Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen . . . . .      | XXXI        |
| Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten . . . . .          | XXXII       |
| Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke | XXXII       |

### 2. Abteilung.

## Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

### IV. Carbonsäuren.

(Schluß.)

|  | Seite |  | Seite |
|--|-------|--|-------|
| <b>J. Oxy-carbonsäuren.</b>  |       |  |       |
| <b>1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.</b>   |       |  |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .   | 3     | Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ (z. B. Bornicolcarbonsäuren, Camphanolcarbonsäuren) . . . . .   | 19    |
| Cyclopropanol-(1)-carbonsäure-(1) . . . . .  | 3     | Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_3$ (z. B. Isosedanolsäure) . . . . .   | 22    |
| Cyclobutanolcarbonsäuren . . . . .   | 3     | Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{22}O_3$ usw. . . . .  | 23    |
| Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) . . . . .  | 3     | e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . . .   | 24    |
| Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$ (z. B. Oxyhexahydrobenzoesäuren) . . . . .   | 4     | 2-Oxymethyl-4,5-dihydro-benzoesäure $C_8H_{10}O_3$ . . . . .   | 24    |
| Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$ (z. B. Oxy-cyclohexylessigsäuren, Hexahydro-mandelsäuren, Oxyhexahydro-toluylsäuren) . . . . . | 4     | Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$ usw. . . . .  | 24    |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$ (z. B. Oxy-methylcyclohexylessigsäuren) . . . . .  | 8     | d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . . .   | 25    |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$ (z. B. Pinolsäure) . . . . .  | 11    | Salicylsäure . . . . .   | 25    |
| Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$ (z. B. Menthanolcarbonsäure) . . . . .  | 13    | Funktionelle Derivate der Salicylsäure (z. B. O-Methylsalicylsäure, Acetylsalicylsäure, Salicylsäuremethyl-ester, Salicylamid, Salicylsäurenitril, Salicylhydroxamsäure) . . . . . | 39    |
| Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$ (z. B. Dihydro-sedanolsäure) . . . . .  | 13    | Halogenderivate der Salicylsäure . . . . .   | 61    |
| Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_3$ usw. . . . .  | 15    | Nitroderivate der Salicylsäure . . . . .   | 66    |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .   | 16    | 2-Mercapto-benzoesäure . . . . .   | 70    |
| Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$ (z. B. Methylcyclopentenolcarbonsäuren) . . . . .  | 16    | Derivate der Thiosalicylsäure . . . . .  | 71    |
| Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$ . . . . .  | 17    | Substitutionsprodukte der Thiosalicylsäure . . . . .   | 77    |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$ . . . . .  | 17    | Selen- und Tellur-Analoga der Salicylsäure . . . . .   | 78    |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ . . . . .   | 17    | 3-Oxy-benzoesäure . . . . .  | 79    |
|  |       | 4-Oxy-benzoesäure . . . . .  | 88    |
|  |       | Funktionelle Derivate der 4-Oxy-benzoesäure (z. B. Anissäure) . . . . .  | 91    |

|  | Seite |  | Seite |
|--|-------|--|-------|
| Substitutionsprodukte der 4-Oxy-benzoessäure . . . . .   | 102   | e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .   | 248   |
| Schwefel- und Selenanaloge der 4-Oxy-benzoessäure . . . . .  | 109   | 2.3-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 248   |
| Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$ (z. B. 2-Oxy-phenyllessigsäure, Mandelsäure, Kresotinsäuren) . . . . .                            | 112   | 2.4-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 251   |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$ (z. B. Melilotsäure, Phloretinsäure, Phenylmilchsäuren, Atrolactinsäure, Tropasäure) . . . . . | 143   | 2.5-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 257   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ (z. B. Oxyphenylbuttersäuren, Isopropylsalicylsäure) . . . . .                              | 164   | 2.6-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 259   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$ (z. B. Thymotinsäuren) . . . . .  | 168   | 3.4-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 260   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ usw. . . . .  | 171   | 3.5-Dioxy-benzoessäure . . . . .   | 266   |
| e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ . . . . .  | 174   | Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_4$ (z. B. Dioxyphenyllessigsäuren, Dioxytoluylsäuren) . . . . .    | 267   |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$ (z. B. Cumarsäure, m-Cumarsäure, p-Cumarsäure) . . . . .  | 174   | Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$ (z. B. Phenylglycerinsäuren, Betorcincarbonsäure) . . . . .  | 277   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ (z. B. Methylcumarsäuren, Allylsalicylsäure) . . . . .                                      | 187   | Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$ (z. B. Divarsäure) usw. . . . .                           | 287   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$ usw. . . . .  | 190   | d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .  | 292   |
| f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ . . . . .  | 195   | Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_4$ (z. B. Kaffeesäure) . . . . .                                   | 292   |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$ , $C_{11}H_{10}O_3$ . . . . .   | 195   | Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ usw. . . . .  | 300   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$ , $C_{15}H_{16}O_3$ , 196   |       | e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ . . . . .  | 302   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_3$ , $C_{22}H_{32}O_3$ . . . . .   | 197   | Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_4$ , $C_{11}H_{10}O_4$ , $C_{24}H_{36}O_4$ . . . . .               | 302   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{36}O_3$ , $C_{28}H_{44}O_3$ . . . . .   | 197   | Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{48}O_4$ (z. B. Hederagenin) . . . . .                             | 303   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{48}O_3$ (z. B. Oleanoläure, Ursolsäure) . . . . .   | 198   | f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ (z. B. Dioxy-naphthoesäuren $C_{11}H_8O_4$ ) . . . . . | 309   |
| g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$ . . . . .  | 204   | g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$ . . . . .  | 312   |
| Oxy-naphthoesäuren $C_{11}H_8O_3$ . . . . .  | 204   | h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ . . . . .  | 317   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$ usw. . . . .  | 218   | Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$ (z. B. Dioxystilbencarbonsäuren) usw. . . . .             | 317   |
| h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$ . . . . .  | 221   | i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ . . . . .  | 320   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3$ . . . . .   | 221   | k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ . . . . .  | 320   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$ (z. B. Benzilsäure) . . . . .   | 223   | l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$ . . . . .  | 321   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$ . . . . .   | 227   | m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$ . . . . .  | 324   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_3$ usw. . . . .  | 228   | n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$ . . . . .  | 324   |
| i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ . . . . .  | 231   |  |       |
| Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_8O_3$ , $C_{14}H_{10}O_3$ . . . . .  | 231   | 3. Oxy-carbonsäuren<br>mit 5 Sauerstoffatomen.   |       |
| Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$ (z. B. Oxystilbencarbonsäuren) . . . . .  | 232   | a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ . . . . .   | 324   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$ usw. . . . .  | 234   | Cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_8O_5$ . . . . .                                  | 324   |
| k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$ . . . . .  | 240   | Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_5$ . . . . .   | 325   |
| l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$ . . . . .  | 242   | Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_5$ (z. B. Shikimisäure) . . . . .                               | 326   |
| m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$ . . . . .  | 243   | Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$ , $C_9H_{14}O_5$ . . . . .                                   | 327   |
| n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$ . . . . .  | 245   | Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$ usw. . . . .  | 328   |
| o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3$ . . . . .  | 245   | b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ . . . . .   | 330   |
| p) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$ . . . . .  | 245   | c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ . . . . .   | 331   |
| q) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$ . . . . .  | 246   | 2.3.4-Trioxy-benzoessäure . . . . .  | 331   |
| r) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_3$ . . . . .  | 247   | 2.3.5-Trioxy-benzoessäure . . . . .  | 333   |
|  |       | 2.4.5-Trioxy-benzoessäure . . . . .  | 334   |
|  |       | 2.4.6-Trioxy-benzoessäure . . . . .  | 334   |
|  |       | Gallussäure . . . . .  | 335   |
|  |       | Funktionelle Derivate der Gallussäure (z. B. Syringasäure) . . . . .                         | 340   |
|  |       | Substitutionsprodukte der Gallussäure . . . . .  | 347   |
|  |       | Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_5$ (z. B. Homogallussäure, Dioxy-mandelsäure) . . . . .            | 348   |
|  |       | Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_5$ usw. . . . .   | 350   |
| 2. Oxy-carbonsäuren<br>mit 4 Sauerstoffatomen.   |       |  |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .   | 247   |  |       |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .   | 248   |  |       |

|  | Seite |
|--|-------|
| d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ . . .  | 352   |
| Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_5$ (z. B. Oxyphthalsäuren) . . .   | 352   |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_5$ (z. B. Trioxymitsäuren, Coccinsäuren) . . .                           | 353   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$ usw. . .  | 357   |
| e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$ . . .  | 361   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$ (z. B. Oxybenzylidenmalonsäuren) . . .                             | 361   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$ . . .   | 363   |
| f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ . . .  | 364   |
| g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$ (z. B. Oxynaphthalindicarbonsäuren                           |       |
| $C_{12}H_8O_5$ , Trioxydiphenyllessigsäuren  |       |
| $C_{14}H_{12}O_5$ ) . . .  | 367   |
| h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ . . .  | 372   |
| i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$ . . .  | 373   |
| k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$ . . .  | 374   |
| l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$ . . .  | 376   |
| m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$ . . .  | 376   |
| n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_5$ . . .  | 377   |
| o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_5$ . . .  | 377   |
| p) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_5$ . . .  | 377   |
| <i>4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.</i>   |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$ (Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ ) . . .                            | 377   |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$ . . .   | 379   |
| c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ (Tetraoxy-tetrahydro-abietinsäure $C_{20}H_{34}O_6$ ) . . .   | 380   |
| d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ . . .   | 380   |
| e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ . . .  | 381   |
| Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_6$ (Dioxybenzoldicarbonsäuren) . . .                                     | 381   |
| Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_6$ (z. B. Dioxyhomophthalsäuren) usw. . .                                | 386   |
| Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6$ usw. . .  | 388   |
| f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$ (z. B. Dioxybenzylidenmalonsäuren $C_{10}H_8O_6$ ) usw. . .  | 391   |
| g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$ . . .  | 394   |
| h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$ . . .  | 394   |
| l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$ (z. B. Dioxydiphenyldicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$ ) . . . | 395   |
| k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$ . . .  | 399   |
| l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$ . . .  | 401   |
| m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$ . . .  | 401   |
| n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$ . . .  | 401   |
| o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6$ . . .  | 402   |
| p) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_6$ . . .  | 403   |
| u) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_6$ . . .  | 403   |

|   | Seite |
|---|-------|
| <i>5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.</i>  |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$ . . .  | 404   |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$ . . .  | 404   |
| c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$ (z. B. Trioxybenzoldicarbonsäuren $C_8H_8O_7$ ) . . . | 404   |
| d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$ . . .   | 409   |
| e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$ . . .   | 411   |
| f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$ . . .   | 413   |

|  | Seite |
|--|-------|
| <i>6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.</i> |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$ . . .        | 414   |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$ . . .        | 414   |
| c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$ . . .        | 415   |
| d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$ . . .        | 415   |
| e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$ . . .        | 416   |
| f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$ . . .        | 416   |
| g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_8$ . . .        | 416   |

|  | Seite |
|--|-------|
| <i>7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.</i> |       |
| a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$ . . .         | 417   |
| b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_9$ . . .        | 417   |
| c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_9$ . . .        | 417   |

|   | Seite |
|---|-------|
| <i>8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.</i> |       |
| Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_{10}$ . . .         | 418   |

|   | Seite |
|---|-------|
| <i>9. Oxy-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.</i> |       |
| Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{11}$ . . .         | 418   |

|  | Seite |
|--|-------|
| <i>10. Oxy-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.</i> |       |
| Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{13}$ . . .          | 418   |

**K. Oxo-carbonsäuren.**

|  | Seite |
|--|-------|
| <i>1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.</i>                         |       |
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . .                                 | 419   |
| Oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_3$ (z. B. Cyclopentanoncarbonsäuren) . . .       | 419   |
| Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$ (z. B. Cyclohexanoncarbonsäuren) . . .     | 420   |
| Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$ . . .                                      | 422   |
| Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$ (z. B. Camphononsäure, Pinononsäure) . . . | 425   |
| Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ (z. B. Pinonsäure) . . .                | 427   |
| Oxocarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ . . .                                    | 433   |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$ . . .                                 | 434   |
| Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_3$ . . .   | 434   |
| Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3$ . . .                                      | 435   |
| Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$ . . .                                    | 436   |

|   | Seite |  | Seite |
|---|-------|--|-------|
| Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$ (z. B. Oxocampholensäuren) . . . . .   | 437   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{15}O_3$ (z. B. Camphocarbonsäuren) . . . . .   | 440   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_3$ usw. . . . .   | 446   |  |       |
| c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . . .  | 449   |  |       |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ . . . . .   | 454   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_3$ (z. B. Phenylglyoxylsäure, Phthalaldehydsäure) . . . . .   | 454   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_3$ (z. B. Benzoylessigsäure, Phenylbrenztraubensäure, Phenylformylelessigsäure, Acetophenoncarbonsäure) . . . . . | 466   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ (z. B. Phenylacetessigsäuren) . . . . .  | 482   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$ (z. B. Benzoylbuttersäuren) . . . . .  | 488   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ usw. . . . .   | 492   |  |       |
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ . . . . .   | 498   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$ (z. B. Cinnamoylameisensäure, Hydrindoncarbonsäure) . . . . .   | 498   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3$ . . . . .  | 503   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$ usw. . . . .   | 506   |  |       |
| f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$ . . . . .   | 510   |  |       |
| g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$ (z. B. Naphthoylpropionsäuren $C_{14}H_{12}O_3$ ) . . . . .   | 513   |  |       |
| h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ . . . . .   | 517   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_3$ (z. B. Benzophenoncarbonsäuren) . . . . .  | 517   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$ (z. B. Desoxybenzoincarbonsäuren, Methylbenzophenoncarbonsäuren) . . . . .                               | 522   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$ (z. B. Dimethylbenzoylbenzoesäuren) . . . . .  | 528   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$ usw. . . . .   | 532   |  |       |
| i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$ . . . . .   | 534   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_8O_3$ (Fluorenoncarbonsäuren) . . . . .   | 534   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_3$ . . . . .  | 536   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_3$ . . . . .  | 538   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_3$ (z. B. Phenylbenzoylcyclopropancarbonsäuren) . . . . .   | 539   |  |       |
| Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_3$ usw. . . . .   | 542   |  |       |
| k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$ . . . . .   | 544   |  |       |
| l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$ (z. B. Dimethylbenzoylnaphthalincarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_3$ ) . . . . .                            | 545   |  |       |
| m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$ (z. B. Diphenylbenzoylbuttersäuren $C_{23}H_{20}O_3$ ) . . . . .                                      | 548   |  |       |
| n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3$ . . . . .   | 552   |  |       |
| o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$ . . . . .   | 554   |  |       |
| p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$ . . . . .   | 554   |  |       |
| q) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$ . . . . .   | 555   |  |       |
| r) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_3$ . . . . .   | 555   |  |       |
| s) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-50}O_3$ . . . . .   | 555   |  |       |
|   |       | <b>2. Oxo-carbonsäuren<br/>mit 4 Sauerstoffatomen.</b>   |       |
|   |       | a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .   | 556   |
|   |       | b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .   | 561   |
|   |       | c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (z. B. Chinonessigsäure $C_8H_6O_4$ ) . . . . .  | 564   |
|   |       | d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ . . . . .  | 566   |
|   |       | Oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4$ . . . . .   | 566   |
|   |       | Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$ (z. B. Benzoylbrenztraubensäure) . . . . .   | 567   |
|   |       | Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$ usw. . . . .  | 569   |
|   |       | e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ (z. B. Diketohydrindencarbonsäure $C_{10}H_8O_4$ ) . . . . .                                       | 574   |
|   |       | f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$ (z. B. Naphthochinoncarbonsäuren $C_{11}H_8O_4$ ) . . . . .  | 578   |
|   |       | g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ . . . . .  | 580   |
|   |       | h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ . . . . .  | 581   |
|   |       | i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ (z. B. Anthrachinoncarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$ ) . . . . .   | 581   |
|   |       | k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$ . . . . .  | 590   |
|   |       | l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$ . . . . .  | 591   |
|   |       | m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$ . . . . .  | 592   |
|   |       | n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-44}O_4$ . . . . .  | 593   |
|   |       | <b>3. Oxo-carbonsäuren<br/>mit 5 Sauerstoffatomen.</b>   |       |
|   |       | a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ (z. B. Cyclopentanondicarbonsäuren $C_7H_8O_5$ , Ketohomocamphersäure $C_{11}H_{16}O_5$ ) . . . . . | 593   |
|   |       | b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ . . . . .   | 598   |
|   |       | c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ . . . . .  | 601   |
|   |       | d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$ (z. B. Phthalonsäure $C_8H_6O_5$ , Phenacetylmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ ) . . . . .              | 604   |
|   |       | e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ . . . . .  | 612   |
|   |       | f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$ . . . . .  | 614   |
|   |       | g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ . . . . .  | 615   |
|   |       | h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$ (z. B. Desoxybenzoindicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_5$ ) . . . . .                                    | 617   |
|   |       | i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$ . . . . .  | 624   |
|   |       | k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$ . . . . .  | 628   |
|   |       | l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$ . . . . .  | 629   |
|   |       | m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5$ . . . . .  | 629   |
|   |       | n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$ . . . . .  | 630   |
|   |       | o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_5$ . . . . .  | 630   |
|   |       | <b>4. Oxo-carbonsäuren<br/>mit 6 Sauerstoffatomen.</b>   |       |
|   |       | a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ (z. B. Succinylbernsteinsäure $C_8H_8O_6$ ) . . . . .   | 631   |
|   |       | b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ . . . . .  | 635   |

|   | Seite |
|---|-------|
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$ . . .   | 635   |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$ . . .   | 636   |
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$ . . .   | 638   |
| f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$ . . .   | 639   |
| g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$ . . .   | 640   |
| h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$ (z. B. Anthraquinondicarbon-säuren $C_{14}H_8O_6$ ) . . . . . | 642   |
| i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$ . . .   | 646   |
| k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6$ . . .   | 646   |
| l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_6$ . . .   | 650   |
| m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_6$ . . .   | 650   |
| n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_6$ . . .   | 651   |
| o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_6$ . . .   | 651   |
| p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-52}O_6$ . . .   | 652   |
| q) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-56}O_6$ . . .   | 652   |

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

|   |     |
|---|-----|
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$ (z. B. Dimethylcyclopentanotricarbon-säure $C_{10}H_{12}O_7$ ) . . . . . | 652 |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$ . . .   | 654 |
| c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$ . . .   | 657 |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$ . . .   | 659 |
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$ . . .   | 659 |
| f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$ . . .   | 660 |
| g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$ . . .   | 660 |
| h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_7$ . . .   | 660 |
| i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_7$ . . .   | 660 |

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

|   |     |
|---|-----|
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$ . . . | 661 |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$ . . . | 661 |
| c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$ . . . | 662 |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$ . . . | 663 |
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$ . . . | 663 |
| f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_8$ . . . | 664 |
| g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_8$ . . . | 664 |
| h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_8$ . . . | 665 |

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

|   |     |
|---|-----|
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9$ . . . | 665 |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_9$ . . . | 666 |
| c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_9$ . . . | 666 |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_9$ . . . | 666 |
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-48}O_9$ . . . | 666 |

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

|  |     |
|--|-----|
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$ . . . | 667 |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$ . . . | 668 |

|  | Seite |
|--|-------|
| e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_{10}$ . . . | 668   |
| d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_{10}$ . . . | 668   |

9. Oxo-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

|  |     |
|--|-----|
| a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{11}$ . . . | 669 |
| b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{11}$ . . . | 669 |

10. Oxo-carbonsäuren mit 12 Sauerstoffatomen.

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| Pentacendichiontetracarbonsäure . . . | 669 |
|---------------------------------------|-----|

L. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

|  |     |
|--|-----|
| a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . .   | 670 |
| b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ . . .   | 671 |
| c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ . . .   | 674 |
| d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (z. B. Salicylameisensäure) . . . . .  | 674 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4$ (z. B. Oxyacetophenoncarbonsäuren) . . .  | 677 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ (z. B. Oxybenzylbrenztraubensäuren) . . .   | 681 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_4$ usw. . . . .  | 684 |
| e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ . . .  | 687 |
| f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ (z. B. Hederagonsäure $C_{30}H_{46}O_4$ , Gypsogenin $C_{30}H_{46}O_4$ ) . . . . . | 694 |
| g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$ . . .  | 701 |
| h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ (z. B. Oxybenzophenoncarbon-säuren $C_{14}H_{10}O_4$ ) . . . . .                   | 702 |
| i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ . . .  | 711 |
| k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ . . .  | 712 |
| l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$ . . .  | 713 |
| m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$ . . .  | 715 |
| n) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$ . . .  | 717 |

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

|  |     |
|--|-----|
| a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ . . .   | 717 |
| b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ . . .  | 718 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_5$ (z. B. Dioxyphenylglyoxylsäuren, Opian-säure) . . . . .                     | 718 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_5$ (z. B. Hämatommssäure) . . . . .  | 722 |
| Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$ usw. . . . .  | 728 |
| e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$ . . .  | 732 |
| d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ . . .  | 735 |
| e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$ . . .  | 737 |
| f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ (z. B. Dioxybenzophenoncarbon-säuren $C_{14}H_{10}O_5$ ) . . . . . | 738 |

|  | Seite |   | Seite |
|--|-------|---|-------|
| g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$  | 741   | h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_7$   | 769   |
| h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$  | 742   | i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_7$   | 769   |
| f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$  | 744   |   |       |
| k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_5$  | 744   | <i>5. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 8 Sauerstoffatomen.</i>  |       |
| <i>3. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 6 Sauerstoffatomen.</i>   |       |   |       |
| a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$   | 744   | a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$   | 770   |
| b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$   | 745   | b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$<br>(z. B. Oxybenzoyltricarballoylsäure<br>$C_{13}H_{14}O_8$ ) . . . . . | 771   |
| c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$  | 746   | c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$   | 772   |
| d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$  | 750   | d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$   | 773   |
| e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$  | 754   | e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_8$   | 774   |
| f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$  | 755   | <i>6. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 9 Sauerstoffatomen.</i>  |       |
| g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$  | 755   | a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_9$   | 774   |
| h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$  | 759   | b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_9$   | 775   |
| l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$  | 761   | <i>7. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 10 Sauerstoffatomen.</i>   |       |
| k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$  | 762   | a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$  | 775   |
| l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$  | 762   | b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_{10}$  | 775   |
| m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_6$  | 762   | c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-48}O_{10}$  | 775   |
| <i>4. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 7 Sauerstoffatomen.</i>   |       |   |       |
| a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$  | 762   | <i>8. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 12 Sauerstoffatomen.</i>   |       |
| b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$  | 763   | a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_{12}$  | 776   |
| c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$  | 765   | b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_{12}$  | 776   |
| d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$  | 765   | <i>9. Oxy-oxo-carbonsäuren<br/>mit 13 Sauerstoffatomen.</i>   |       |
| e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$  | 766   | Carminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$ . . . . .  | 776   |
| f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$  | 766   |   |       |
| g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_7$<br>(z. B. Oxyanthrachinondicarbon-<br>säure $C_{18}H_8O_7$ ) . . . . . | 768   |   |       |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Alphabetisches Register . . . . .    | 781 |
| Nachträge und Berichtungen . . . . . | 949 |

## Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen.

| Kürzung                                  | Titel  |
|--|--|
| <b>A.</b>                                | <b>LIEBIGS Annalen der Chemie</b>  |
| <i>Aarskr. Veterin.-Landboh.</i>         | Königliche Veterinär- og Landbohøjskole: Aarskrift   |
| <i>Abh. Ges. Wiss. Göttingen</i>         | Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse                                   |
| <i>Abh. Kenntnis Kohle</i>               | Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle   |
| <i>Abh. preuß. Akad.</i>                 | Abhandlungen der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse                                       |
| <i>Abh. sächs. Akad.</i>                 | Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften  |
| <b>A. ch.</b>                            | <b>Annales de Chimie</b>   |
| <i>Acta Acad. Abo.</i>                   | Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica  |
| <i>Acta chem. Szeged</i>                 | Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged |
| <i>Acta Comment. Univ. dorpat.</i>       | Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis   |
| <i>Acta latviens. Chem.</i>              | Acta Universitatis Latviensis, Chem. Serie   |
| <i>Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.</i> | Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged                      |
| <i>Acta med. scand.</i>                  | Acta Medica Scandinavica   |
| <i>Acta physicoch.</i>                   | Acta Physicochimica U.R.S.S.   |
| <i>Acta phys. polon.</i>                 | Acta Physica Polonica  |
| <i>Acta phytoch.</i>                     | Acta Phytochimica, Tokyo   |
| <i>Acta Polon. pharm.</i>                | Acta Poloniae Pharmaceutica  |
| <i>Acta Sch. med. Univ. Kioto</i>        | Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto   |
| <i>Acta Soc. Sci. fenn. Am.</i>          | Acta Societatis Scientiarum Fennicae   |
| <i>Am. Dyest. Rep.</i>                   | American Chemical Journal  |
| <i>Am. J. Bot.</i>                       | American Dyestuff Reporter   |
| <i>Am. J. Cancer</i>                     | American Journal of Botany   |
| <i>Am. J. Diseases Child.</i>            | American Journal of Cancer   |
| <i>Am. J. Hyg.</i>                       | American Journal of Diseases of Children   |
| <i>Am. J. med. Sci.</i>                  | American Journal of Hygiene  |
| <i>Am. J. Pharm.</i>                     | American Journal of the Medical Sciences   |
| <i>Am. J. Physiol.</i>                   | American Journal of Pharmacy   |
| <i>Am. J. publ. Health</i>               | American Journal of Physiology   |
| <i>Am. J. Sci.</i>                       | American Journal of Public Health  |
| <i>Am. Perfumer</i>                      | American Journal of Science  |
| <i>Am. Petr. Inst. Quart.</i>            | American Perfumer and Essential Oil Review   |
| <i>Am. Soc.</i>                          | American Petroleum Institute Quarterly   |
| <i>Anal. Min. România</i>                | Journal of the American Chemical Society   |
| <i>Analyst</i>                           | Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie   |
| <i>An. Asoc. quim. arg.</i>              | Analyst. Cambridge   |
| <i>An. Farm. Bioquim.</i>                | Anales de la Asociación Química Argentina  |
| <i>Ang. Ch.</i>                          | Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires  |
| <i>Anilínokr. Promyšl.</i>               | Angewandte Chemie  |
| <i>Ann. Acad. Sci. fenn.</i>             | Anilínokraskoňaja Promyšlennost' < russ. >   |
| <i>Ann. agron.</i>                       | Annales Academiae Scientiarum Fennicae   |
| <i>Ann. appl. Biol.</i>                  | Annales Agronomiques   |
|  | Annals of Applied Biology  |

| Kürzung                               | Titel  |
|---------------------------------------|--|
| <i>Ann. Botany</i>                    | Annals of Botany   |
| <i>Ann. Brass. Dist.</i>              | Annales de la Brasserie et de la Distillerie   |
| <i>Ann. Chim. anal.</i>               | Annales de Chimie Analytique   |
| <i>Ann. Chim. anal. appl.</i>         | Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée  |
| <i>Ann. Chim. applic.</i>             | Annali di Chimica Applicata  |
| <i>Ann. Chim. farm.</i>               | Annali di Chimica Farmaceutica (Beilage zu Farmacista Italiano)                                |
| <i>Ann. Falsificat.</i>               | Annales des Falsifications   |
| <i>Ann. Fermentat.</i>                | Annales des Fermentations  |
| <i>Ann. Inst. Pasteur</i>             | Annales de l'Institut Pasteur  |
| <i>Ann. internal Med.</i>             | Annals of Internal Medicine. Philadelphia  |
| <i>Ann. Off. Combust. liq.</i>        | Annales de l'Office National des Combustibles Liquides   |
| <i>Ann. Phys.</i>                     | Annalen der Physik   |
| <i>Ann. Physiol. Physicoch. biol.</i> | Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique  |
| <i>Ann. Physique</i>                  | Annales de Physique  |
| <i>Ann. Rep. Progr. Chem.</i>         | Annual Reports on the Progress of Chemistry  |
| <i>Ann. Sci. agron. franç. étr.</i>   | Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère                                       |
| <i>Ann. scient. Univ. Jassy</i>       | Annales Scientifiques de l'Université de Jassy   |
| <i>Ann. Sci. nat. Bot.</i>            | Annales des Sciences Naturelles, Botanique   |
| <i>Ann. Soc. scient. Bruxelles</i>    | Annales de la Société Scientifique de Bruxelles  |
| <i>Ann. Sperim. agrar.</i>            | Annali della Sperimentazione Agraria   |
| <i>Ann. Surv. am. Chem.</i>           | Annual Survey of American Chemistry  |
| <i>Ann. Univ. jenn. Abo.</i>          | Annales Universitatis Fennicae Aboensis  |
| <i>Ann. Zymol.</i>                    | Annales de Zymologie   |
| <i>An. Soc. cient. arg.</i>           | Anales de la Sociedad Científica Argentina   |
| <i>An. Soc. españ.</i>                | Anales de la Sociedad Española de Física y Química   |
| <i>An. Soc. quim. arg.</i>            | Anales de la Sociedad Química Argentina  |
| <i>Anz. Akad. Krakau</i>              | Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse |
| <i>Anz. Akad. Wien</i>                | Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse   |
| <i>A. P.</i>                          | Amerikanisches Patent  |
| <i>Apoth.-Ztg.</i>                    | Apotheker-Zeitung  |
| <i>Ar.</i>                            | Archiv der Pharmazie<br>[und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]             |
| <i>Arb. biol. Reichsanst.</i>         | Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem     |
| <i>Arb. dtsh. Landw.-Ges.</i>         | Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft  |
| <i>Arb. Gesundh.-Amt</i>              | Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte  |
| <i>Arb. med. Fak. Okayama</i>         | Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama  |
| <i>Arch. biol. Nauk</i>               | Archiv Biologičeskich Nauk (russ.). Archives des Sciences Biologiques                          |
| <i>Arch. Dermatol.</i>                | Archiv für Dermatologie und Syphilis   |
| <i>Arch. Farmacol. sperim.</i>        | Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini   |
| <i>Arch. Fisiol.</i>                  | Archivio di Fisiologia. Firenze  |
| <i>Arch. Gewerbe-Path.</i>            | Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene  |
| <i>Arch. Hyg. Bakt.</i>               | Archiv für Hygiene und Bakteriologie   |
| <i>Arch. internal Med.</i>            | Archives of Internal Medicine. Chicago   |
| <i>Arch. int. Pharmacod.</i>          | Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie                                     |
| <i>Arch. int. Physiol.</i>            | Archives Internationales de Physiologie  |
| <i>Arch. Ist. biochim. ital.</i>      | Archivio dello Istituto Biochimico Italiano  |
| <i>Archivum Chem. Farm.</i>           | Archiwum Chemji i Farmacji. Warschau   |
| <i>Arch. Kinderheilk.</i>             | Archiv für Kinderheilkunde   |
| <i>Arch. Math. Naturvid.</i>          | Archiv for Mathematik og Naturvidenskab  |
| <i>Arch. Mikrobiol.</i>               | Archiv für Mikrobiologie   |
| <i>Arch. mikrosk. Anat.</i>           | Archiv für Mikroskopische Anatomie   |
| <i>Arch. néerl. Physiol.</i>          | Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux                                |



| Kürzung                                    | Titel   |
|--|---|
| <i>Arch. néerl. Sci. exactes</i>           | Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes                              |
| <i>Arch. Path.</i>                         | Archives of Pathology   |
| <i>Arch. Patol. Clin.</i>                  | Archivio di Patologia e Clinica Medica  |
| <i>Arch. Pharm. Chemi</i>                  | Archiv for Pharmaci og Chemi. Kopenhagen  |
| <i>Arch. Phys. biol.</i>                   | Archives de Physique Biologique   |
| <i>Arch. Physiol.</i>                      | Archiv für Anatomie und Physiologie   |
| <i>Arch. Rubbercult.</i>                   | Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië   |
| <i>Nederl.-Indië</i>                       |   |
| <i>Arch. Schiffshyg.</i>                   | Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene   |
| <i>Arch. Sci. biol.</i>                    | Archivio di Scienze Biologiche  |
| <i>Arch. Sci. phys. nat.</i>               | Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genf   |
| <i>Arch. Tierheilk.</i>                    | Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde   |
| <i>Arch. Verdauungskr.</i>                 | Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselfathologie und Diätetik   |
| <i>Arh. Hem. Farm.</i>                     | Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb   |
| <i>Arh. Hem. Tehn.</i>                     | Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb   |
| <i>Ark. Kemi</i>                           | Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi  |
| <i>Ar. Pth.</i>                            | [NAUNYN-SCHMEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie  |
| <i>Astrophys. J.</i>                       | Astrophysical Journal   |
| <i>Atti Accad. Torino</i>                  | Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali                 |
| <i>Atti Congr. naz. Chim. ind.</i>         | Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale   |
| <i>Atti Congr. naz. Chim. pura appl.</i>   | Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata   |
| <i>Atti Ist. veneto</i>                    | Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali                  |
| <i>Australas. J. Pharm.</i>                | Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne   |
| <i>Austral. chem. Inst. J. Pr.</i>         | Australian Chemical Institute Journal and Proceedings   |
| <i>Austral. J. Biol. med. Sci.</i>         | Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science  |
| <i>Austral. Sci. Abstr.</i>                | Australian Science Abstracts  |
| <i>Avh. norske Vid.-Akad.</i>              | Avhandlingar utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse                     |
| <i>B.</i>                                  | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft  |
| <i>Beitr. Physiol.</i>                     | Beiträge zur Physiologie  |
| <i>Ber. dtseh. bot. Ges.</i>               | Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft   |
| <i>Ber. dtseh. pharm. Ges.</i>             | Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft  |
| <i>Ber. Forsch.-Inst. Čsl. Zuckerrind.</i> | Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie  |
| <i>Ber. Ges. Kohlentechn.</i>              | Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)  |
| <i>Ber. Ohara-Inst.</i>                    | Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kurashiki, Provinz Okayama, Japan                 |
| <i>Ber. Physiol.</i>                       | Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B   |
| <i>Ber. Roure-Bertrand</i>                 | Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse   |
| <i>Ber. sächs. Akad.</i>                   | Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse |
| <i>Ber. Schimmel</i>                       | Bericht von Schimmel & Co. Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.                                   |
| <i>Ber. schweiz. bot. Ges.</i>             | Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft   |
| <i>Ber. wiss. Biol.</i>                    | Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A                             |
| <i>Biochem. J.</i>                         | Biochemical Journal   |

| Kürzung                                 | Titel   |
|---|---|
| <i>Biochimija</i>                       | Biochimija < russ. >. Biochimia   |
| <i>Biochim. Terap. sperim.</i>          | Biochimica e Terapia Sperimentale   |
| <i>Biol. Bl.</i>                        | Biological Bulletin   |
| <i>Biol. Medd. danske Vid. Selsk.</i>   | Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab   |
| <i>Biol. Rev. Cambridge</i>             | Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society   |
| <i>Biol. Z.</i>                         | Biologičeskij Žurnal < russ. > [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologičeskij Zhurnal]                       |
| <i>Bio. Z.</i>                          | Biochemische Zeitschrift  |
| <i>Bl.</i>                              | Bulletin de la Société Chimique de France   |
| <i>Bl. Acad. Belgique</i>               | Académie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences  |
| <i>Bl. Acad. Cracovie</i>               | Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918        |
| <i>Bl. Acad. polon.</i>                 | Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles |
| <i>Bl. Acad. yougoosl.</i>              | Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathem. et Naturelles   |
| <i>Bl. agric. chem. Soc. Japan</i>      | Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan  |
| <i>Bl. am. Inst. Mining Eng.</i>        | Bulletin of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers  |
| <i>Bl. am. phys. Soc.</i>               | Bulletin of the American Physical Society   |
| <i>Bl. Assoc. belge Chimistes</i>       | Bulletin de l'Association Belge des Chimistes   |
| <i>Bl. Assoc. Chimistes</i>             | Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris  |
| <i>Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.</i> | Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie de France et des Colonies                            |
| <i>Bl. Assoc. Techniciens Pétr.</i>     | Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole  |
| <i>Bl. biol. France Belg.</i>           | Bulletin Biologique de la France et de la Belgique  |
| <i>Bl. Biol. Méd. URSS</i>              | Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS   |
| <i>Bl. Bur. Mines</i>                   | Bureau of Mines: Bulletin. Washington   |
| <i>Bl. Bur. Plant Ind.</i>              | US. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington Bulletin  |
| <i>Bl. chem. Soc. Japan</i>             | Bulletin of the Chemical Society of Japan   |
| <i>Bl. imp. Inst.</i>                   | Bulletin of the Imperial Institute. London  |
| <i>Bl. Inst. Fermentat. Gand</i>        | Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand                              |
| <i>Bl. Inst. Pin</i>                    | Bulletin de l'Institut du Pin   |
| <i>Bl. Inst. Refrig.</i>                | Bulletin of the International Institute of Refrigeration  |
| <i>Bl. Jardin bot. Buit.</i>            | Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg  |
| <i>Bl. Johns Hopkins Hosp.</i>          | Bulletin of the Johns Hopkins Hospital  |
| <i>Bl. Mat. grasses Marseille</i>       | Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille   |
| <i>Bl. nation. Res. Coun.</i>           | Bulletin of the National Research Council   |
| <i>Bl. phys. chem. Res. Tokyo</i>       | Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo   |
| <i>Bl. Roure-Bertrand</i>               | Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse  |
| <i>Bl. Sci. pharmacol.</i>              | Bulletin des Sciences Pharmacologiques  |
| <i>Bl. Sect. scient. Acad. Roum.</i>    | Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine  |
| <i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>             | Bulletin de la Société Chimique de Belgique   |
| <i>Bl. Soc. Chim. biol.</i>             | Bulletin de la Société de Chimie Biologique   |
| <i>Bl. Soc. Chim. ind.</i>              | Bulletin de la Société de Chimie Industrielle   |
| <i>Bl. Soc. franç. Min.</i>             | Bulletin de la Société Française de Mineralogie   |
| <i>Bl. Soc. franç. Phot.</i>            | Bulletin de la Société Française de Photographie et de Cinématographie  |
| <i>Bl. Soc. ind. Mulh.</i>              | Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse   |
| <i>Bl. Soc. mycolog.</i>                | Bulletin de la Société Mycologique de France  |

| Kürzung                                     | Titel   |
|---|---|
| <i>Bl. Soc. Natural.</i><br><i>Moscou</i>   | Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou [Bjulleten Moskovakogo Obščestva Ispytatelej Prirody < russ. >] |
| <i>Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.</i>        | Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles  |
| <i>Bl. Soc. roum. Phys.</i>                 | Bulletin de la Société Roumaine de Physique   |
| <i>Bl. Soc. Sci. Poznań</i>                 | Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań  |
| <i>Bl. Soc. vaud. Sci.</i>                  | Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles   |
| <i>Bl. Trav. Pharm.</i><br><i>Bordeaux</i>  | Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux   |
| <i>Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.</i>        | Bulletin of the Wagner Free Institute of Science, Philadelphia  |
| <i>Bodenk. Pflanzenernähr.</i>              | Bodenkunde und Pflanzenernährung  |
| <i>Bol. Inst. Med. exp. Cáncer</i>          | Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer, Buenos Aires             |
| <i>Boll. Assoc. ital. Ind.</i>              | Bollettino dell' Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool                              |
| <i>Boll. chim.-farm.</i>                    | Bollettino Chimico-farmaceutico   |
| <i>Boll. Soc. ital. Biol.</i>               | Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale  |
| <i>Boll. Soc. Natural.</i><br><i>Napoli</i> | Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli  |
| <i>Bot. Arch.</i>                           | Botanisches Archiv  |
| <i>Bot. Gaz.</i>                            | Botanical Gazette   |
| <i>Bot. Rev.</i>                            | Botanical Review  |
| <i>B. Ph. P.</i>                            | Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie  |
| <i>Brauer-Hopfen-Ztg.</i>                   | Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung  |
| <i>Braunk.</i>                              | Braunkohle  |
| <i>Bräuer-D'Ans</i>                         | Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie . . . Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS                     |
| <i>Brennstoffch.</i>                        | Brennstoff-Chemie   |
| <i>Brit. J. exp. Biol.</i>                  | British Journal of Experimental Biology   |
| <i>Brit. J. exp. Path.</i>                  | British Journal of Experimental Pathology   |
| <i>Brit. med. J.</i>                        | British Medical Journal   |
| <i>Bulet.</i>                               | Buletinul de Chimie Pură și Aplicată al Societății Române de Chimie   |
| <i>Bulet. Cluj</i>                          | Buletinul Societății de Științe din Cluj  |
| <i>Bulet. Soc. chim. România</i>            | Buletinul Societății de Chimie din România  |
| <i>Bur. Stand. J. Res.</i>                  | Bureau of Standards. Journal of Research  |
| <i>C.</i>                                   | Chemisches Zentralblatt   |
| <i>Canad. Chem. Met.</i>                    | Canadian Chemistry and Metallurgy   |
| <i>Canad. J. Res.</i>                       | Canadian Journal of Research  |
| <i>Caoutch. Guttap.</i>                     | Caoutchouc et Guttapercha   |
| <i>Č. čsl. Lékárn.</i>                      | Časopis Československého Lékárníctva  |
| <i>Cell. Ind. Tokyo</i>                     | Cellulose Industry. Journal of the Cellulose Institute, Tokyo   |
| <i>Cellulosech.</i>                         | Cellulosechemie   |
| <i>Cereal Chem.</i>                         | Cereal Chemistry  |
| <i>Ceylon J. Sci.</i>                       | Ceylon Journal of Science   |
| <i>Chaleur Ind.</i>                         | Chaleur et Industrie  |
| <i>Ch. Apparatur</i>                        | Chemische Apparatur   |
| <i>Chem. Abstr.</i>                         | Chemical Abstracts  |
| <i>Chem. Age London</i>                     | Chemical Age. London  |
| <i>Chem. Age N. Y.</i>                      | Chemical Age New York   |
| <i>Chem.-Analyst.</i>                       | Chemist-Analyst   |
| <i>Chem. and Ind.</i>                       | Chemistry and Industry  |
| <i>Chem. Bl. Chicago</i>                    | Chemical Bulletin. Chicago  |
| <i>Chem. China</i>                          | Chemistry (China)   |
| <i>Chem. Color Oil Rec.</i>                 | Chemical, Color & Oil Record  |
| <i>Chemicals</i>                            | Chemicals. New York   |
| <i>Chem. Listy</i>                          | Chemické Listy pro Vědu a Průmysl. Prag   |
| <i>Chem. met. Eng.</i>                      | Chemical and Metallurgical Engineering  |
| <i>Chem. N.</i>                             | Chemical News and Journal of Industrial Science   |

| Kürzung                                      | Titel   |
|--|---|
| <i>Chem. Obzor</i>                           | Chemický Obzor. Prag  |
| <i>Chem. Record-Age</i>                      | Chemical Record-Age   |
| <i>Chem. Res. spec. Rep.</i>                 | Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports  |
| <i>Chem. Reviews</i>                         | Chemical Reviews. Baltimore   |
| <i>Chem. Trade J.</i>                        | Chemical Trade Journal and Chemical Engineer  |
| <i>Chem. Weekb.</i>                          | Chemisch Weekblad   |
| <i>Ch. Fab.</i>                              | Chemische Fabrik  |
| <i>Ch. I.</i>                                | Chemische Industrie   |
| <i>Chim. et Ind.</i>                         | Chimie et Industrie. Paris  |
| <i>Chim.-farm. Promyšl.</i>                  | Chimiko-farmaceutičeskaja Promyšlennost' < russ. >  |
| <i>Chimica e Ind.</i>                        | Chimica e L'Industria. Mailand  |
| <i>Chim. tverd. Topl.</i>                    | Chimija Tverdogo Topliva < russ. >  |
| <i>Chin. J. Physiol.</i>                     | Chinese Journal of Physiology   |
| <i>Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan</i>          | Chemische Rundschau für Mitteleuropa und den Balkan   |
| <i>Ch. Tech.</i>                             | Chemische Technik   |
| <i>Ch. Umschau Fette</i>                     | Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze   |
| <i>Ch. Z.</i>                                | Chemiker-Zeitung  |
| <i>Ch. Zelle Gewebe</i>                      | Chemie der Zelle und Gewebe   |
| <i>Collect. Trav. chim. Tchecosl.</i>        | Collection des Travaux Chimiques de Tchecoslovaquie   |
| <i>Collegium</i>                             | Collegium. Darmstadt  |
| <i>Colloid Symp. Mon.</i>                    | Colloid Symposium Monograph   |
| <i>Comment. biol. Helsingfors</i>            | Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors  |
| <i>Comment. phys.-math. Helsingfors</i>      | Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors  |
| <i>Contrib. Boyce Thompson Inst.</i>         | Contributions from Boyce Thompson Institute   |
| <i>Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata</i> | Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas   |
| <i>C. r.</i>                                 | Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences   |
| <i>C. r. Conf. int. Chim.</i>                | Comptes Rendus de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie  |
| <i>C. r. Congr. Chim. ind.</i>               | Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus  |
| <i>C. r. Doklady</i>                         | Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.   |
| <i>C. r. Soc. Biol.</i>                      | Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie  |
| <i>C. r. Soc. Phys. Genève</i>               | Compte rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  |
| <i>C. r. Trav. Carlsberg</i>                 | Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg   |
| <i>Cuir tech.</i>                            | Cuir Technique. Paris   |
| <i>Curr. Sci.</i>                            | Current Science. Bangalore  |
| <i>Danske Vid. Selsk. Skr.</i>               | Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Matematisk Afdeling  |
| <i>Dansk Tidsskr. Farm. Desinf.</i>          | Dansk Tidsskrift for Farmaci<br>Desinfektion. Berlin  |
| <i>Doklady Akad. S.S.S.R.</i>                | Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes] |
| <i>Doklady ross. Akad.</i>                   | Doklady Rossijskoj Akademii Nauk < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie]  |
| <i>D.R.P.</i>                                | Deutsches Reichspatent  |
| <i>Deutsch. Apoth.-Ztg.</i>                  | Deutsche Apotheker-Zeitung  |
| <i>Deutsch. Arch. klin. Med.</i>             | Deutsches Archiv für Klinische Medizin  |
| <i>Deutsch. Essigind.</i>                    | Deutsche Essigindustrie   |
| <i>Deutsch. Färber-Ztg.</i>                  | Deutsche Färber-Zeitung   |

| Kürzung                                  | Titel   |
|--|---|
| <i>Dtsch. med. Wochr.</i>                | Deutsche Medizinische Wochenschrift   |
| <i>Dtsch. Parf.-Ztg.</i>                 | Deutsche Parfümeriezeitung  |
| <i>Dtsch. tierärztl. Wochr.</i>          | Deutsche tierärztliche Wochenschrift  |
| <i>Dtsch. Wollengew.</i>                 | Deutsches Wollen-Gewerbe  |
| <i>Dtsch. Z. ger. Med.</i>               | Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin                         |
| <i>Dtsch. Zuckerind.</i>                 | Deutsche Zuckerindustrie. Berlin  |
| <i>Dublin J. med. Sci.</i>               | Dublin Journal of Medical Science   |
| <i>Dyer, Calico Printer</i>              | Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review                       |
| <i>Dyer, Text. Printer</i>               | Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher                                      |
| <i>Electrotech. J.</i>                   | Electrotechnical Journal. Tokyo   |
| <i>Endocrin.</i>                         | Endocrinology. Boston, Mass.  |
| <i>Eng.</i>                              | Engineering. London   |
| <i>Eng. Mining J.</i>                    | Engineering and Mining Journal  |
| <i>Eng. Mining J.-Press</i>              | Engineering and Mining Journal-Press  |
| <i>Eng. Mining Wd.</i>                   | Engineering and Mining World  |
| <i>E. P.</i>                             | Englisches Patent   |
| <i>Enzymol.</i>                          | Enzymologia. Holland  |
| <i>Erdöl Teer</i>                        | Erdöl und Teer  |
| <i>Ergebn. Enzymf.</i>                   | Ergebnisse der Enzymforschung   |
| <i>Ergebn. exakt. Naturwiss.</i>         | Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften  |
| <i>Ergebn. Physiol.</i>                  | Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie |
| <i>Ergebn. Vitamin-Hormonf.</i>          | Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung                                       |
| <i>Ernährg. Pfl.</i>                     | Ernährung der Pflanze   |
| <i>Exp. Stat. Rec.</i>                   | U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record                        |
| <i>Farbe Lack</i>                        | Farbe und Lack  |
| <i>Farben-Ztg.</i>                       | Farben-Zeitung  |
| <i>Farmacista ital.</i>                  | Farmacista Italiano   |
| <i>Pharmac. Z. Charkov</i>               | Farmacewtičeskij Žurnal. Charkov < russ. >  |
| <i>Farm. i Farmakol.</i>                 | Farmacija i Farmakologija < russ. >   |
| <i>Faserst. Spinnpfl.</i>                | Faserstoffe und Spinnpflanzen   |
| <i>Fermentf.</i>                         | Fermentforschung  |
| <i>Fettch. Umschau</i>                   | Fettchemische Umschau   |
| <i>Fette Seifen</i>                      | Fette und Seifen  |
| <i>Finska Kemistsamf. Medd.</i>          | Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]           |
| <i>Fiziol. Z.</i>                        | Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. < russ. > [Journal of Physiology of U.S.S.R.]     |
| <i>Flora</i>                             | Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung  |
| <i>Fol. endocrin. japon.</i>             | Folia Endocrinologica Japonica  |
| <i>Fol. med. Napoli</i>                  | Folia Medica. Napoli  |
| <i>Fol. pharmacol. japon.</i>            | Folia Pharmacologica Japonica   |
| <i>Food Manuf.</i>                       | Food Manufacture  |
| <i>Forh. norske Vidensk. Selsk.</i>      | Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger                              |
| <i>Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.</i> | Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens            |
| <i>Forschungsd.</i>                      | Forschungsdienst  |
| <i>Fortsch. Ch. org. Naturst.</i>        | Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe                                   |
| <i>Fortsch. Ch. Phys.</i>                | Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie                         |
| <i>Fortsch. Landw.</i>                   | Fortschritte der Landwirtschaft. Wien   |
| <i>Fortsch. Med.</i>                     | Fortschritte der Medizin. Berlin  |
| <i>Fortsch. Min.</i>                     | Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie                   |
| <i>Fortsch. Therap.</i>                  | Fortschritte der Therapie   |
| <i>F. P.</i>                             | Französisches Patent  |
| <i>Fr.</i>                               | Zeitschrift für Analytische Chemie < begründet von FRESSENIUS >                   |

| Kürzung                             | Titel   |
|-------------------------------------|---|
| <i>Frdl.</i>                        | Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begonnen von P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. E. FIEBZ-DAVID |
| <i>Fruit Prod. J.</i>               | Fruit Products Journal  |
| <i>Fuel</i>                         | Fuel in Science and Practice  |
| <i>Fukuoka Acta med.</i>            | Fukuoka Acta Medica   |
| <i>G.</i>                           | Gazzetta Chimica Italiana   |
| <i>Gas J.</i>                       | Gas Journal. London   |
| <i>Gas-Wasserfach</i>               | Gas- und Wasserfach   |
| <i>Geneesk. Tijdsch.</i>            | Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië  |
| <i>Nederl.-Indië</i>                |   |
| <i>Gesundh.-Ing.</i>                | Gesundheitsingenieur  |
| <i>Giorn. Biol. appl.</i>           | Giornale di Biologia Applicata all'Industria Chimica  |
| <i>Giorn. Biol. ind.</i>            | Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare   |
| <i>Giorn. Chim. ind. appl.</i>      | Giornale di Chimica Industriale ed Applicata  |
| <i>Giorn. Farm. Chim.</i>           | Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini  |
| <i>Glasnik chem. Društva</i>        | Glasnik Hemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije [Bulletin de la   |
| <i>Jugosl.</i>                      | Société Chimique du Royaume de Yougoslavie]   |
| <i>Glückauf</i>                     | Glückauf  |
| <i>Godišnik Univ. Sofia</i>         | Godišnik na Sofijskija Universitet [Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physicomathématique]                                   |
| <i>Gummi-Ztg.</i>                   | Gummi-Zeitung   |
| <i>H.</i>                           | HOPPE-SEYLER'S Zeitschrift für Physiologische Chemie  |
| <i>Halle Cuirs Spl.</i>             | La Halle aux Cuirs Supplément technique mensuel   |
| <i>Heil-Gewürz-Pfl.</i>             | Heil- und Gewürz-Pflanzen   |
| <i>Helv.</i>                        | Helvetica Chimica Acta  |
| <i>Helv. phys. Acta</i>             | Helvetica Physica Acta  |
| <i>Het Gas</i>                      | Het Gas Holland   |
| <i>Hvalrådets Skr.</i>              | Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific   |
| <i>Ind. Chemist</i>                 | Results of Marine Biological Research   |
| <i>Ind. chimica</i>                 | Industrial Chemist and Chemical Manufacturer  |
| <i>Ind. chimique</i>                | L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale  |
| <i>Ind. eng. Chem.</i>              | L'Industrie Chimique  |
| <i>Ind. eng. Chem. Anal.</i>        | Industrial and Engineering Chemistry [Industrial Edition]   |
| <i>Ind. eng. Chem. News</i>         | " " " " Analytical Edition  |
| <i>Indian Forest Rec.</i>           | " " " " News Edition  |
| <i>Indian J. med. Res.</i>          | Indian Forest Records   |
| <i>Indian J. Phys.</i>              | Indian Journal of Medical Research  |
| <i>Indian med. Gaz.</i>             | Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association   |
| <i>India Rubber J.</i>              | for the Cultivation of Science  |
| <i>Ind. saccharif. ital.</i>        | Indian Medical Gazette  |
| <i>Ing. Chimiste</i>                | India Rubber Journal  |
| <i>Ing. Vet.-Akad. Handl.</i>       | L'Industria Saccarifera Italiana  |
| <i>Iowa Coll. J.</i>                | L'Ingénieur Chimiste. Brüssel   |
| <i>Ir. J. med. Sci.</i>             | Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar  |
| <i>Iron Age</i>                     | Iowa State College Journal of Science   |
| <i>Izv. Akad. S.S.S.R.</i>          | Irish Journal of Medical Science  |
| <i>Izv. biol. Inst. Perm. Univ.</i> | Iron Age  |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R. < russ. > [Bulletin de l'Académie  |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | des Sciences de l'U.S.S.R. Classe des Sciences Mathématiques et   |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | Naturelles]   |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete        |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | < russ. > [Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm]                      |
| <i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>      | Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk < russ. > [Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd]                                 |

| Kürzung   | Titel  |
|---|--|
| <i>Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.</i>              | Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza < russ. > [Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique]   |
| <i>Izv. Inst. Platiny</i>                       | Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny < russ. > [Annales de l'Institut du Platine]  |
| <i>Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.</i> | Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politečničkog Instituta < russ. > [Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosnieensk]  |
| <i>Izv. jugosl. Akad.</i>                       | Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda [Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle] |
| <i>Izv. ross. Akad.</i>                         | Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk < russ. > [Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie]   |
| <i>Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.</i>            | Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: Izvestija Sektora Fiziko-ohimičeskogo Analiza < russ. > [Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique]                                   |
| <i>Izv. teplotech. Inst.</i>                    | Izvestija Teplotehničkog Instituta < russ. >   |
| <i>Izv. ural. politech. Inst.</i>               | Izvestija Uralskogo Politečničkog Instituta < russ. > [Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural]   |
| <i>J.</i>                                       | < LIEBIG-KOPPS > Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie  |
| <i>J. agric. chem. Soc. Japan</i>               | Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts   |
| <i>J. agric. Res.</i>                           | Journal of Agricultural Research   |
| <i>J. agric. Sci.</i>                           | Journal of Agricultural Science  |
| <i>J. am. Leather Chem. Assoc.</i>              | Journal of the American Leather Chemists' Association  |
| <i>J. am. med. Assoc.</i>                       | Journal of the American Medical Association  |
| <i>J. am. pharm. Assoc.</i>                     | Journal of the American Pharmaceutical Association   |
| <i>Japan. J. Chem.</i>                          | Japanese Journal of Chemistry  |
| <i>Japan. J. med. Sci.</i>                      | Japanese Journal of Medical Sciences   |
| <i>Japan. J. Phys.</i>                          | Japanese Journal of Physics  |
| <i>Japan med. Wd.</i>                           | Japan Medical World  |
| <i>J. asiat. Soc. Bengal</i>                    | Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science  |
| <i>J. Assoc. agric. Chemists</i>                | Journal of the Association of Official Agricultural Chemists   |
| <i>J. Bacteriol.</i>                            | Journal of Bacteriology. Baltimore   |
| <i>Jber. chem.-tech. Reichsanst.</i>            | Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt   |
| <i>Jber. Pharm.</i>                             | Jahresbericht der Pharmazie  |
| <i>J. Biochem. Tokyo</i>                        | Journal of Biochemistry. Japan   |
| <i>J. biol. Chem.</i>                           | Journal of Biological Chemistry. Baltimore   |
| <i>J. Bioph. Tokyo</i>                          | Journal of Biophysics. Tokyo   |
| <i>Jb. Radioakt. Elektr.</i>                    | Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik   |
| <i>Jb. wiss. Bot.</i>                           | Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik   |
| <i>J. Cancer Res.</i>                           | Journal of Cancer Research   |
| <i>J. chem. Educ.</i>                           | Journal of Chemical Education  |
| <i>J. chem. Eng. China</i>                      | Journal of Chemical Engineering. China   |
| <i>J. Chemotherapy Therap.</i>                  | Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics  |
| <i>J. chem. Physics</i>                         | Journal of Chemical Physics. New York  |
| <i>J. chem. Soc. Japan</i>                      | Journal of the Chemical Society of Japan   |
| <i>J. Chim. phys.</i>                           | Journal de Chimie Physique   |
| <i>J. chin. chem. Soc.</i>                      | Journal of the Chinese Chemical Society  |
| <i>J. Coll. Agric. Univ. Tokyo</i>              | Journal of the College of Agriculture, Tokyo Imperial University   |
| <i>J. Coll. Eng. Tokyo Univ.</i>                | Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University   |
| <i>J. Coll. Sci. Univ. Tokyo</i>                | Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo  |
| <i>J. Dairy Sci.</i>                            | Journal of Dairy Science   |
| <i>J. Departm. Agric. Kyushu Univ.</i>          | Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University   |
| <i>J. exp. Biol.</i>                            | Journal of Experimental Biology  |

| Kürzung                              | Titel   |
|--------------------------------------|---|
| <i>J. exp. Medicine</i>              | Journal of Experimental Medicine  |
| <i>J. Fabr. Sucre</i>                | Journal des Fabricants de Sucre   |
| <i>J. Fac. Eng. Tokyo Univ.</i>      | Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University                      |
| <i>J. Fac. Sci. Hokkaido</i>         | Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University                       |
| <i>J. Fac. Sci. Univ. Tokyo</i>      | Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo                       |
| <i>J. Franklin Inst.</i>             | Journal of the Franklin Institute   |
| <i>J. Fuel Soc. Japan</i>            | Journal of the Fuel Society of Japan  |
| <i>J. Gasbel.</i>                    | Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung |
| <i>J. gen. Physiol.</i>              | Journal of General Physiology. Baltimore  |
| <i>J. Hyg.</i>                       | Journal of Hygiene. London  |
| <i>J. Immunol.</i>                   | Journal of Immunology   |
| <i>J. ind. eng. Chem.</i>            | Journal of Industrial and Engineering Chemistry                                       |
| <i>J. ind. Hyg.</i>                  | Journal of Industrial Hygiene and Toxicology  |
| <i>J. indian chem. Soc.</i>          | Journal of the Indian Chemical Society  |
| <i>J. indian chem. Soc. News</i>     | Journal of the Indian Chemical Society; Industrial and News Edition                   |
| <i>J. indian Inst. Sci.</i>          | Journal of the Indian Institute of Science  |
| <i>J. infect. Diseases</i>           | Journal of Infectious Diseases  |
| <i>J. Inst. Brewing</i>              | Journal of the Institute of Brewing   |
| <i>J. Inst. Petr. Technol.</i>       | Journal of the Institution of Petroleum Technologists                                 |
| <i>J. Labor. clin. Med.</i>          | Journal of Laboratory and Clinical Medicine   |
| <i>J. Landw.</i>                     | Journal für Landwirtschaft  |
| <i>J. makromol. Ch.</i>              | Journal für makromolekulare Chemie  |
| <i>J. Med. Bordeaux</i>              | Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest                                       |
| <i>J. metabol. Res.</i>              | Journal of Metabolic Research   |
| <i>J. Nutrit.</i>                    | Journal of Nutrition  |
| <i>J. Oil Col. Chem. Assoc.</i>      | Journal of the Oil and Colour Chemists' Association                                   |
| <i>J. Oil Fat Ind.</i>               | Journal of Oil and Fat Industries   |
| <i>J. opt. Soc. Am.</i>              | Journal of the Optical Society of America   |
| <i>J. org. Chem.</i>                 | Journal of Organic Chemistry  |
| <i>J. orient. Med.</i>               | Journal of Oriental Medicine  |
| <i>J. Path. Bact.</i>                | Journal of Pathology and Bacteriology   |
| <i>J. Pharmacol. exp. Therap.</i>    | Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics                                 |
| <i>J. Pharm. Als. Lorr.</i>          | Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine  |
| <i>J. Pharm. Belg.</i>               | Journal de Pharmacie de Belgique  |
| <i>J. Pharm. Chim.</i>               | Journal de Pharmacie et de Chimie   |
| <i>J. pharm. Soc. Japan</i>          | Journal of the Pharmaceutical Society of Japan  |
| <i>J. phys. Chem.</i>                | Journal of Physical Chemistry. Baltimore  |
| <i>J. Physiol.</i>                   | Journal of Physiology. London   |
| <i>J. Physiol. Path.</i>             | Journal de Physiologie et de Pathologie Générale                                      |
| <i>J. Phys. Rad.</i>                 | Journal de Physique et le Radium. Paris   |
| <i>J. Phys. théor. appl.</i>         | Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris                                     |
| <i>J. pr.</i>                        | Journal für Praktische Chemie   |
| <i>J. Pr. Soc. N. S. Wales</i>       | Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales                       |
| <i>J. Pr. Soc. west. Australia</i>   | Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia                     |
| <i>J. Res. Bur. Stand.</i>           | Journal of Research of the National Bureau of Standards                               |
| <i>J. Rheol.</i>                     | Journal of Rheology   |
| <i>J. roy. tech. Coll.</i>           | Journal of the Royal Technical College. Glasgow                                       |
| <i>J. Sci. Assoc. Viziana-garam</i>  | Journal of the Science Association, Maharajah's College. Viziana-garam                |
| <i>J. Sci. Hiroshima</i>             | Journal of Science of the Hiroshima University, Series A                              |
| <i>J. Soc. automot. Eng.</i>         | Journal of the Society of Automotive Engineers  |
| <i>J. Soc. chem. Ind.</i>            | Journal of the Society of Chemical Industry   |
| <i>J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.</i> | Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding              |
| <i>J. Soc. Dyers Col.</i>            | Journal of the Society of Dyers and Colourists  |
| <i>J. Soc. west. Australia</i>       | Journal of the Royal Society of Western Australia                                     |



| Kürzung                                    | Titel  |
|--|--|
| <i>J. Textile Inst.</i>                    | Journal of Textile Institute. Manchester   |
| <i>J. Th.</i>                              | Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie  |
| <i>J. Tokyo chem. Soc.</i>                 | Journal of the Tokyo Chemical Society  |
| <i>J. Univ. Bombay</i>                     | Journal of the University of Bombay  |
| <i>J. Urol. Baltim.</i>                    | Journal of Urology. Baltimore  |
| <i>J. Urol. méd.</i>                       | Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris   |
| <i>J. Washington Acad.</i>                 | Journal of the Washington Academy of Sciences  |
| <i>Kali</i>                                | Kali, verwandte Salze und Erdöl  |
| <i>Kansas Univ. Sci. Bl.</i>               | Kansas University Science Bulletin   |
| <i>Kaučuk Rez.</i>                         | Kaučuk i Rezina < russ. > [Caoutchouc and Rubber]  |
| <i>Kautschuk</i>                           | Kautschuk. Berlin  |
| <i>Kimya Ann.</i>                          | Kimya Annali < türk. > [Annales de Chimie]   |
| <i>Kis. Közlem.</i>                        | Kísérletügyi Közlemények [Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns]   |
| <i>Klepzig's Textil-Z.</i>                 | Klepzig's Textil-Zeitschrift   |
| <i>Klin. Wschr.</i>                        | Klinische Wochenschrift  |
| <i>Koks i Chim.</i>                        | Koks i Chimija < russ. >   |
| <i>Kö. Kwa. Za.</i>                        | Kōgyō Kwagaku Zasshi < japan. > [Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie]   |
| <i>Koll. Beih.</i>                         | Kolloid-Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)   |
| <i>Koll.-Z.</i>                            | Kolloid-Zeitschrift  |
| <i>Koll. Žurnal</i>                        | Kolloidnyj Žurnal < russ. >  |
| <i>Kunstsd.</i>                            | Kunstseide   |
| <i>Kunstsd. Zellw.</i>                     | Kunstseide und Zellwolle   |
| <i>Kunstst.</i>                            | Kunststoffe  |
| <i>Labor. Praktika</i>                     | Laboratornaja Praktika < russ. > [La Pratique du Laboratoire]  |
| <i>La Nature</i>                           | La Nature. Paris   |
| <i>Lancet</i>                              | Lancet. London   |
| <i>Landolt-Börnst.</i>                     | LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SOHNEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.   |
| <i>Landw. Jb.</i>                          | Landwirtschaftliche Jahrbücher   |
| <i>Landw. Jb. Schweiz</i>                  | Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz  |
| <i>Le Cancer</i>                           | Le Cancer. Brüssel   |
| <i>Leipz. Monatschr.</i>                   | Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie  |
| <i>Textilind.</i>                          |  |
| <i>Listy cukrovar.</i>                     | Listy Cukrovarnické. Prag  |
| <i>Lotos</i>                               | Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag  |
| <i>L. V. St.</i>                           | Landwirtschaftliche Versuchsstationen  |
| <i>M.</i>                                  | Monatshefte für Chemie   |
| <i>Mag. chem. Folyóirat</i>                | Magyar Chemiai Folyóirat   |
| <i>Mag. gyógyysz. Társ. Ért.</i>           | Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]  |
| <i>Manufact. Chemist J.</i>                | Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal  |
| <i>Maslob. žir. Delo</i>                   | Maslobojno-žirovoe Delo < russ. >  |
| <i>Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.</i> | Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab   |
| <i>Mat. természettud. Értesítő</i>         | Matematikai és Természettudományi Értesítő. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata [Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften] |
| <i>Med. Ch. I. G.</i>                      | Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungstätten der I. G. Farbenindustrie AG.   |
| <i>Medd. Carlsberg</i>                     | Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet   |
| <i>Medd. Ing. Vet. Akad.</i>               | Ingenjör's Vetenskaps Akademien; Meddelanden   |
| <i>Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.</i>         | Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut   |

| Kürzung   | Titel   |
|---|---|
| <i>Meded. Rijksinst. pharmacoöth. Onderzoek</i><br><i>Med. Klinik</i><br><i>Med. Welt</i><br><i>Melliand Textilb.</i><br><i>Mém. Acad. Belg. 8°</i> | Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek<br>Medizinische Klinik<br>Medizinische Welt. Berlin<br>MELLIAND Textilberichte<br>Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8°<br>Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France |
| <i>Mém. Acad. Inst. France</i><br><i>Mem. Accad. Ital.</i>  | Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali   |
| <i>Mem. Accad. Lincei</i>   | Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali   |
| <i>Mem. Coll. Agric. Kyoto</i>  | Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series   |
| <i>Mem. Coll. Eng. Kyoto</i>  | Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University  |
| <i>Mem. Coll. Eng. Kyushu</i>   | Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University   |
| <i>Mem. Coll. Sci. Kyoto</i>  | Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University  |
| <i>Mém. Poud.</i>   | Mémorial des Poudres  |
| <i>Mem. Pr. Manchester Soc.</i>   | Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society  |
| <i>Mem. Ryojun Coll. Eng.</i><br><i>Mercks Jber.</i>  | Memoirs of the Ryojun College of Engineering<br>E. MEBCKS Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie   |
| <i>Metal Ind. London</i>  | Metal Industry. London  |
| <i>Metal Er</i>   | Metall und Erz  |
| <i>Mikroch.</i>   | Mikrochemie. Wien   |
| <i>Mikroch. Acta</i>  | Mikrochimica Acta   |
| <i>Milchwirtsch. Forsch.</i>  | Milchwirtschaftliche Forschungen  |
| <i>Milchwirtsch. Zbl.</i>   | Milchwirtschaftliches Zentralblatt  |
| <i>Militärw. tech. Mitt.</i><br><i>Wien</i>   | Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien  |
| <i>Mining Met.</i>  | Mining and Metallurgy   |
| <i>Min. Mag.</i>  | Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society   |
| <i>Min. petrogr. Mitt.</i>  | Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen   |
| <i>Min. Yearb. Bur. Mines</i>   | US Bureau of Mines: Minerals Yearbook   |
| <i>Mitt. Braunk.-Forsch. Berl.</i>  | Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin  |
| <i>Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.</i>   | Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten  |
| <i>Mitt. Kaliforsch.-Anst.</i>  | Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt  |
| <i>Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.</i>   | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene   |
| <i>Mitt. Materialpr. Berl.</i>  | Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt  |
| <i>Mitt. med. Ges. Okayama</i>  | Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama  |
| <i>Mod. Plastics</i>  | Modern Plastics   |
| <i>Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.</i>  | Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern   |
| <i>Monat. Seide Kunstsd.</i>  | Monatshefte für Seide und Kunstseide  |
| <i>Monatschr. Kinderheilk.</i>  | Monatschrift für Kinderheilkunde  |
| <i>Monatschr. Textilind.</i>  | Monatschrift für Textil-Industrie   |
| <i>Monit. Prod. chim.</i>   | Moniteur des Produits Chimiques   |
| <i>Monit. scient.</i>   | Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville  |
| <i>Monthly Bl. agric. Sci.</i>  | Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice   |
| <i>Münch. med. Wschr.</i>   | Münchener Medizinische Wochenschrift  |
| <i>Nachr. Akad. Göttingen</i>   | Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse   |

| Kürzung                         | Titel   |
|---------------------------------|---|
| <i>Nachr. Ges. Wiss.</i>        | Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen,   |
| <i>Göttingen</i>                | Mathematisch-physikalische Klasse                                   |
| <i>Nation. Cent. Univ. Sci.</i> | National Central University Science Reports. Nanking                |
| <i>Rep.</i>                     |   |
| <i>Nation. Petr. News</i>       | National Petroleum News   |
| <i>Nature</i>                   | Nature. London  |
| <i>Naturwiss.</i>               | Naturwissenschaften   |
| <i>Naturw. Tijdsch.</i>         | Natuurwetenschappelijk Tijdschrift                                  |
| <i>N. Cim.</i>                  | Nuovo Cimento   |
| <i>Nederl. Tijdsch.</i>         | Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde                           |
| <i>Geneesk.</i>                 |   |
| <i>Nederl. Tijdsch.</i>         | Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde                           |
| <i>Natuurk.</i>                 |   |
| <i>Neft. Chozjajstvo</i>        | Neftjanoe Chozjajstvo < russ. >                                     |
| <i>Nitrocell.</i>               | Nitrocellulose  |
| <i>Norsk geol. Tidsskr.</i>     | Norsk Geologisk Tidsskrift  |
| <i>Nouv. Chim.</i>              | Nouvelles de la Chimie  |
| <i>Öf. Fi.</i>                  | Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Mate-  |
| <i>Öle, Fette, Wachse</i>       | matik och Naturvetenskap  |
| <i>Öl-Fett-Ind</i>              | Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik                                 |
| <i>Öl-Fett-Ztg.</i>             | Öl- und Fettindustrie. Wien   |
| <i>Öl Kohle</i>                 | Allgemeine Öl- und Fettzeitung                                      |
| <i>Öst. bot. Z.</i>             | Öl und Kohle  |
| <i>Öst. Chemiker-Ztg.</i>       | Österreichische Botanische Zeitschrift                              |
| <i>Öst.-ung. Z. Zuckerind.</i>  | Österreichische Chemiker-Zeitung                                    |
| <i>Landw.</i>                   | Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Land- |
| <i>Oil Fat Ind.</i>             | wirtschaft  |
| <i>Oil Gas J.</i>               | Oil and Fat Industries  |
| <i>Oil Soap</i>                 | Oil and Gas Journal   |
| <i>Oklahoma agric. Exp.</i>     | Oil and Soap  |
| <i>Stat. Bl.</i>                | Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin                  |
| <i>Org. Synth.</i>              | Organic Syntheses, New York.  |
| <i>Paper Trade J.</i>           | Organic Syntheses, New York.  |
| <i>Papierf.</i>                 | Paper Trade Journal   |
| <i>Parf. France</i>             | Papier-Fabrikant  |
| <i>Parf. mod.</i>               | Parfums de France   |
| <i>Parfumeur Augsb.</i>         | Parfumerie Moderne  |
| <i>Parf.-Ztg. Wien</i>          | Parfumeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg              |
| <i>P. C. H.</i>                 | Parfumerie-Zeitung. Wien  |
| <i>Perfum. essent. Oil Rec.</i> | Pharmazentische Zentralhalle für Deutschland                        |
| <i>Period. Min.</i>             | Perfumery and Essential Oil Record                                  |
| <i>Petr.</i>                    | Periodico di Mineralogia  |
| <i>Petr. Age</i>                | Petroleum. Berlin   |
| <i>Petr. Mag.</i>               | Petroleum Age   |
| <i>Petr. Technol.</i>           | Petroleum Magazine. Chicago   |
| <i>Petr. Times</i>              | Petroleum Technology  |
| <i>Pflügers Arch. Physiol.</i>  | Petroleum Times   |
| <i>Pharmacia</i>                | PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und        |
| <i>Pharm. Acta Helv.</i>        | der Tiere   |
| <i>Pharm. Ber.</i>              | Pharmacia. Reval  |
| <i>Pharm. J.</i>                | Pharmaceutica Acta Helvetiae  |
| <i>Pharm. Monath.</i>           | Pharmazentische Berichte. Leverkusen, I. G.                         |
| <i>Pharm. Post</i>              | Pharmaceutical Journal  |
| <i>Pharm. Presse</i>            | Pharmazentische Monatshefte   |
| <i>Pharm. Tijdschr.</i>         | Pharmazentische Post  |
| <i>Nederl.-Indië</i>            | Pharmazentische Presse  |
| <i>Pharm. Weekb.</i>            | Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië                  |
|                                 | Pharmaceutisch Weekblad   |

| Kürzung                                  | Titel  |
|--|--|
| <i>Pharm. Ztg.</i>                       | Pharmazeutische Zeitung  |
| <i>Ph. Ch.</i>                           | Zeitschrift für Physikalische Chemie   |
| <i>Philippine J. Sci.</i>                | Philippine Journal of Science  |
| <i>Phil. Mag.</i>                        | Philosophical Magazine   |
| <i>Phil. Trans.</i>                      | Philosophical Transactions of the Royal Society of London  |
| <i>Phot. Ind.</i>                        | Photographische Industrie  |
| <i>Phot. J.</i>                          | Photographic Journal   |
| <i>Phot. Korresp.</i>                    | Photographische Korrespondenz  |
| <i>Physica</i>                           | Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde   |
| <i>Phys. Rev.</i>                        | Physical Review  |
| <i>Phys. Z.</i>                          | Physikalische Zeitschrift. Leipzig   |
| <i>Phys. Z. Sowjet.</i>                  | Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion  |
| <i>Physiol. Rev.</i>                     | Physiological Reviews. Baltimore   |
| <i>Planta</i>                            | Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für<br>Wissenschaftliche Biologie, Abt. E |
| <i>Plant Physiol.</i>                    | Plant Physiology   |
| <i>Policl. Sez. prat.</i>                | Policlinico, Sezione Pratica. Rom  |
| <i>Pr. Acad. Tokyo</i>                   | Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo   |
| <i>Prace Komisji lekar.<br/>Poznań</i>   | Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk: Prace Komisji Lekar-<br>skiej                                |
| <i>Pr. Akad. Amsterdam</i>               | Proceedings Koninklijke Nederlandsche Akademie van Weten-<br>schappen                                |
| <i>Prakt. Desinf.</i>                    | Praktischer Desinfektor  |
| <i>Pr. am. Acad. Arts Sci.</i>           | Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences   |
| <i>Pr. Cambridge phil. Soc.</i>          | Proceedings of the Cambridge Philosophical Society   |
| <i>Pr. chem. Soc.</i>                    | Proceedings of the Chemical Society. London  |
| <i>Pr. Durham phil. Soc.</i>             | Proceedings of the University of Durham Philosophical Society  |
| <i>Pr. Indiana Acad.</i>                 | Proceedings of the Indiana Academy of Science  |
| <i>Pr. indian Acad.</i>                  | Proceedings of the Indian Academy of Sciences  |
| <i>Pr. indian Assoc. Cult.<br/>Sci.</i>  | Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science                                 |
| <i>Pr. indian Sci. Congr.</i>            | Proceedings of the Indian Science Congress   |
| <i>Pr. irish Acad.</i>                   | Proceedings of the Royal Irish Academy   |
| <i>Pr. Leeds phil. lit. Soc.</i>         | Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scien-<br>tific Section                 |
| <i>Pr. nation. Acad. India</i>           | Proceedings of the National Academy of Sciences, India   |
| <i>Pr. nation. Acad. USA.</i>            | Proceedings of the National Academy of Sciences of the United<br>States of America                   |
| <i>Promyšl. org. Chim.</i>               | Promyšlennost' Organičeskoj Chīmii < russ. >   |
| <i>Protopl.</i>                          | Protoplasma  |
| <i>Pr. phys.-math. Soc.<br/>Japan</i>    | Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan   |
| <i>Pr. phys. Soc. London</i>             | Proceedings of the Physical Society, London  |
| <i>Pr. roy. canad. Inst.</i>             | Proceedings of the Royal Canadian Institute  |
| <i>Pr. roy. Inst. Gr. Britain</i>        | Proceedings of the Royal Institution of Great Britain  |
| <i>Pr. roy. Soc.</i>                     | Proceedings of the Royal Society. London   |
| <i>Pr. roy. Soc. Edinburgh</i>           | Proceedings of the Royal Society of Edinburgh  |
| <i>Pr. roy. Soc. Med.</i>                | Proceedings of the Royal Society of Medicine   |
| <i>Pr. roy. Soc. Queensland</i>          | Proceedings of the Royal Society of Queensland   |
| <i>Pr. Soc. biol. Chemists<br/>India</i> | Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)  |
| <i>Pr. Soc. exp. Biol. Med.</i>          | Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine                                     |
| <i>Przeg. chem.</i>                      | Przegląd Chemiczny   |
| <i>Przem. chem.</i>                      | Przemysł Chemiczny   |
| <i>Publ. Carnegie Inst.</i>              | Carnegie Institution of Washington: Publications   |
| <i>Publ. Health Rep.</i>                 | U. S. Public Health Service: Public Health Reports   |
| <i>Quart. J. exp. Physiol.</i>           | Quarterly Journal of Experimental Physiology   |
| <i>Quart. J. Pharm.<br/>Pharmacol.</i>   | Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology   |
| <i>Quim. Ind.</i>                        | Química e Industria  |

| Kürzung                                      | Titel   |
|--|---|
| <i>R.</i>                                    | Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas  |
| <i>R. A. L.</i>                              | Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti  |
| <i>Rasāyanam</i>                             | Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)  |
| <i>Rass. Clin. Therap.</i>                   | Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini   |
| <i>Rayon Rec.</i>                            | Rayon Record  |
| <i>Rayon Textile Monthly</i>                 | Rayon Textile Monthly   |
| <i>Rec. Trav. bot. néerl.</i>                | Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais  |
| <i>Rend. Accad. Sci. fis. Napoli</i>         | Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Napoli   |
| <i>Rend. Fac. Sci. Cagliari</i>              | Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari                               |
| <i>Rend. Ist. lomb.</i>                      | Rendiconti dell'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere  |
| <i>Rev. brasil. Chim.</i>                    | Revista Brasileira de Química   |
| <i>Rev. Chim. ind.</i>                       | Revue de Chimie Industrielle  |
| <i>Rev. Chim. ind. Monit. scient.</i>        | Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quenneville Réunion                                    |
| <i>Rev. Chim. pura appl.</i>                 | Revista de Química Pura e Aplicada. Porto   |
| <i>Rev. Fac. Cienc. quim.</i>                | Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata   |
| <i>Rev. Fac. Sci. Istanbul</i>               | Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul   |
| <i>Rev. gén. Bot.</i>                        | Revue Générale de Botanique   |
| <i>Rev. gén. Caoutch.</i>                    | Revue Générale du Caoutchouc  |
| <i>Rev. gén. Colloides</i>                   | Revue Générale des Colloides  |
| <i>Rev. gén. Mat. col.</i>                   | Revue Générale des Matières Colorantes  |
| <i>Rev. gén. Mat. plast.</i>                 | Revue Générale des Matières Plastiques  |
| <i>Rev. gén. Sci. pures appl.</i>            | Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées   |
| <i>Rev. Marques, Parf. France</i>            | Revue des Marques. Parfums de France  |
| <i>Rev. med. Suisse rom.</i>                 | Revue Médicale de la Suisse Romande   |
| <i>Rev. Parf.</i>                            | Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant   |
| <i>Rev. phys. Chem. Japan</i>                | Review of Physical Chemistry of Japan   |
| <i>Rev. Prod. chim.</i>                      | Revue des Produits Chimiques  |
| <i>Rev. Quim. Farm.</i>                      | Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro   |
| <i>Rev. scient.</i>                          | Revue Scientifique  |
| <i>Ric. scient. Progr. techn. Econ. naz.</i> | Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale   |
| <i>Riechstoffind.</i>                        | Riechstoffindustrie und Kosmetik  |
| <i>Rinascenza med.</i>                       | Rinascenza Medica. Napoli   |
| <i>Riv. ital. Essence Prof.</i>              | Rivista Italiana delle Essence e Profumi  |
| <i>Roczniki Chem.</i>                        | Roczniki Chemji [Annales Societatis Chemicæ Polonorum]  |
| <i>Roczniki Farm.</i>                        | Roczniki Farmacji   |
| <i>Roczniki Nauk roln.</i>                   | Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. [Polish Agricultural and Forest Annual]                                     |
| <i>Rubber Chem. Technol.</i>                 | Rubber Chemistry and Technology   |
| <i>Russ. fiziol. Z.</i>                      | Russkij Fiziologičeskij Žurnal < russ. > [Russian Physiological Journal]  |
| <i>Sachar</i>                                | Sachar < russ. > [Sugar]  |
| <i>Sammlg. Vergiftungsf.</i>                 | [FÜHNFB-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen  |
| <i>Sber. Akad. Wien</i>                      | Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse              |
| <i>Sber. bayr. Akad.</i>                     | Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften |
| <i>Sber. Ges. Naturwiss. Marburg</i>         | Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg                   |
| <i>Sber. Heidelb. Akad.</i>                  | Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse       |
| <i>Sber. naturf. Ges. Rostock</i>            | Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock                                  |
| <i>Sber. phys.-med. Ges. Würzburg</i>        | Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg  |

| Kürzung                                    | Titel  |
|--|--|
| <i>Sber. preuß. Akad.</i>                  | Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, Physikalisch-mathematische Klasse  |
| <i>Sborník Čsl. Akad. zeměd.</i>           | Sborník Československé Akademie Zemědělské [Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft]  |
| <i>Schmerz</i>                             | Schmerz, Narkose, Anästhesie   |
| <i>Schultz Tab.</i>                        | GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN   |
| <i>Schweiz. Apoth.-Ztg.</i>                | Schweizerische Apotheker-Zeitung   |
| <i>Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.</i>    | Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie  |
| <i>Schweiz. med. Wschr.</i>                | Schweizerische Medizinische Wochenschrift  |
| <i>Schweiz. P.</i>                         | Schweizer Patent   |
| <i>Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.</i>          | Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie  |
| <i>Sci.</i>                                | Science. New York  |
| <i>Sci. Culture.</i>                       | Science and Culture. Calcutta  |
| <i>Scient. J. roy. Coll. Sci.</i>          | Scientific Journal of the Royal College of Science. London   |
| <i>Scient. Pap. Bur. Stand.</i>            | Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington   |
| <i>Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.</i> | Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo  |
| <i>Scient. Pr. roy. Dublin Soc.</i>        | Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society   |
| <i>Sci. pharm.</i>                         | Scientia Pharmaceutica (Beilage zu Pharmazeutische Presse). Wien   |
| <i>Sci. Rep. Inst. infect. Diseases</i>    | Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo  |
| <i>Sci. Rep. Tōhoku Univ.</i>              | Science Reports of the Tōhoku Imperial University  |
| <i>Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku</i>     | Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)  |
| <i>Seide</i>                               | Seide. Krefeld   |
| <i>Seife</i>                               | Seife. Wien  |
| <i>Seifens.-Ztg.</i>                       | Seifensieder-Zeitung   |
| <i>Silk J.</i>                             | Silk Journal   |
| <i>Silk J. Rayon Wd.</i>                   | Silk Journal and Rayon World   |
| <i>Silk Rayon</i>                          | Silk & Rayon   |
| <i>Skand. Arch. Physiol. Soc.</i>          | Skandinavisches Archiv für Physiologie<br>Journal of the Chemical Society. London  |
| <i>Soil Sci.</i>                           | Soil Science. Baltimore  |
| <i>Sov. Sachar</i>                         | Sovetskij Sachar < russ. >   |
| <i>Sperim.</i>                             | Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica  |
| <i>Spisy lék. Fak. Mas. Univ.</i>          | Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno [Publications de la Faculté de Médecine]  |
| <i>Spisy přírodov. Karl. Univ.</i>         | Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha]                    |
| <i>Spisy přírodov. Mas. Univ.</i>          | Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno]                  |
| <i>Sprawozd. Chemji Higjeny</i>            | Sprawozdania z Prac Działu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny [Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiène d'Etat. Warschau] |
| <i>Sprawozd. Inst. farm.</i>               | Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego [Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique d'Etat]                                  |
| <i>Sprawozd. Tow. fizycz.</i>              | Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego [Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique]                                 |
| <i>Stahl Eisen</i>                         | Stahl und Eisen  |
| <i>Staz. sperim. agrar. ital.</i>          | Stazione Sperimentali Agrarie Italiane   |
| <i>Südd. Apoth.-Ztg.</i>                   | Süddeutsche Apotheker-Zeitung  |
| <i>Suomen Kem.</i>                         | Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]   |
| <i>Svensk farm. Tidskr.</i>                | Svensk Farmaceutisk Tidskrift  |
| <i>Svensk kem. Tidskr.</i>                 | Svensk Kemisk Tidskrift  |
| <i>Sv. Vet.-Akad. Handl.</i>               | Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar  |

| Kürzung  | Titel  |
|--|--|
| <i>Tabač. Promyšl.</i>                           | Tabačnaja Promyšlennost' SSSR < russ. >  |
| <i>Tech. Bl. N. Y. State agric. Exp. Station</i> | New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin   |
| <i>Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station</i>    | Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin  |
| <i>Technol. Rep. Tôhoku Univ.</i>                | Technology Reports of the Tôhoku Imperial University   |
| <i>Tech. Pap. Bur. Mines</i>                     | US Bureau of Mines: Technical Papers. Washington   |
| <i>Teintex</i>                                   | Teintex. Paris   |
| <i>Tekn. Tidskr.</i>                             | Teknisk Tidskrift. Stockholm   |
| <i>Terapeut. Arch.</i>                           | Terapevtičeskij Archiv < russ. >   |
| <i>Textile Colorist</i>                          | Textile Colorist. New York   |
| <i>Textile Forschg.</i>                          | Textile Forschung  |
| <i>Textile Wd.</i>                               | Textile World. New York  |
| <i>Therap. Gegenw.</i>                           | Therapie der Gegenwart   |
| <i>Tidskr. Kjemt Bergv.</i>                      | Tidskrift för Kjemt og Bergvesen   |
| <i>Tierernähr.</i>                               | Tierernahrung. Leipzig   |
| <i>Tôhoku J. exp. Med.</i>                       | Tôhoku Journal of Experimental Medicine  |
| <i>Trans. am. electroch. Soc.</i>                | Transactions of the American Electrochemical Society   |
| <i>Trans. electroch. Soc.</i>                    | Transactions of the Electrochemical Society. New York  |
| <i>Trans. Faraday Soc.</i>                       | Transactions of the Faraday Society  |
| <i>Trans. Inst. Rubber Ind.</i>                  | Transactions of the Institution of the Rubber Industry   |
| <i>Trans. Kansas Acad.</i>                       | Transactions of the Kansas Academy of Science  |
| <i>Trans. opt. Soc.</i>                          | Transactions of the Optical Society. London  |
| <i>Trans. Pr. New Zealand Inst.</i>              | Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute  |
| <i>Trans. roy. Soc. Canada</i>                   | Transactions of the Royal Society of Canada  |
| <i>Trans. roy. Soc. Edinb.</i>                   | Transactions of the Royal Society of Edinburgh   |
| <i>Trans. roy. Soc. New Zealand</i>              | Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand   |
| <i>Trans. roy. Soc. S. Africa</i>                | Transactions of the Royal Society of South Africa  |
| <i>Trudy chim.-farm. Inst.</i>                   | Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimikofarmaceutičeskogo Instituta < russ. > [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]  |
| <i>Trudy Inst. č. chim. Reakt.</i>               | Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov < russ. > [Transactions of the Institute for Pure Reagents]  |
| <i>Trudy Inst. prikl. Chim.</i>                  | Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii < russ. > [Transactions of the State Institute of Applied Chemistry]  |
| <i>Trudy jubil. Mendeleev. S.</i>                | Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda < russ. > [Travaux du Congrès Mendeleev]   |
| <i>Trudy Mendeleev. S.</i>                       | Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskij i Prikladnoj Chimii  |
| <i>Trudy sibirsk. sel'sko-choz. Akad.</i>        | Trudy Sibirskoj Sel'akochozjajstvennoj Akademii < russ. > [Transactions of the Siberian Academy of Agriculture and Forestry]   |
| <i>Trudy vitamin. Inst.</i>                      | Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. < russ. > [Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.] |
| <i>Ukr. biochem. Ž.</i>                          | Ukraïnskij Biochemičnij Žurnal < ukr. > [Ukrainian Biochemical Journal]  |
| <i>Ukr. chemič. Ž.</i>                           | Ukraïnskij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina < ukr. > [Journal Chimique de l'Ukraïne, Partie Scientifique]   |
| <i>Umschau</i>                                   | Umschau in Wissenschaft und Technik  |
| <i>Univ. Kansas Sci. Bl.</i>                     | University of Kansas Science Bulletin  |
| <i>Univ. Philippines Sci. Bl.</i>                | University of the Philippine Natural and Applied Science Bulletin  |

| Kürzung  | Titel   |
|--|---|
| <i>Uppsala Läkares. Förh.</i><br><i>Uspechi Chim.</i><br><i>Uspechi Fiz.</i>   | Uppsala Läkaresörening Förhandlingar<br>[Chimickéj Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii < russ. ><br>Uspechi Fizičeskich Nauk < russ. >  |
| <i>Verh. Akad. Amsterdam</i>   | Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen,<br>Afdeling Natuurkunde. Amsterdam   |
| <i>Verh. deutsch. phys. Ges.</i><br><i>Verh. Ges. deutsch. Naturf.</i><br><i>Verh. naturf. Ges. Basel</i><br><i>Verh. phys.-med. Ges.</i><br><i>Würzburg</i>   | Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft<br>Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte<br>Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel<br>Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu<br>Würzburg |
| <i>Veröff. wiss. Zentrallab.</i><br><i>Agfa</i>  | Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums<br>der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G.  |
| <i>Verl. Akad. Amsterdam</i>   | Verlag van de Gewone Vergadering der Afdeling Natuurkunde,<br>Nederlandsche Akademie van Wetenschappen [Bis 1924 Koninklijke<br>Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Verslagen . . .]   |
| <i>Verl. Meded. Akad.</i><br><i>Amsterdam</i>  | Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Weten-<br>schappen, Afdeling Letterkunde. Amsterdam   |
| <i>Věstnik Čes. Spol. Nauk</i>   | Věstník České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der Böhmischem<br>Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaft-<br>liche Klasse   |
| <i>Virch. Arch. path. Anat.</i>  | [VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und<br>für Klinische Medizin   |
| <i>Vjschr. naturf. Ges.</i><br><i>Zürich</i>   | Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich   |
| <i>Vrač. Dělo</i>  | Vračebnoe Dělo < russ. >  |
| <i>Wasser Gas</i><br><i>Wiadom. farm.</i><br><i>Wien. klin. Wschr.</i><br><i>Wien. med. Wschr.</i><br><i>Wien. pharm. Wschr.</i><br><i>Wis. Ind.</i><br><i>Wis. Mitt. öst. Heil-</i><br><i>mittelst.</i> | Wasser und Gas<br>Wiadomości Farmaceutyczne<br>Wiener Klinische Wochenschrift<br>Wiener Medizinische Wochenschrift<br>Wiener Pharmazeutische Wochenschrift<br>Wissenschaft und Industrie<br>Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle    |
| <i>Wis. Veröff. Siemens</i><br><i>Wochbl. Papierf.</i><br><i>Wsch. Brau.</i>   | Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken<br>Wochenblatt für Papierfabrikation<br>Wochenschrift für Brauerei  |
| <i>Z.</i>  | Zeitschrift für Chemie  |
| <i>Z. ang. Ch.</i>   | Zeitschrift für Angewandte Chemie   |
| <i>Z. angew. Entomol.</i>  | Zeitschrift für Angewandte Entomologie  |
| <i>Z. anorg. Ch.</i>   | Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie  |
| <i>Zavod. Labor.</i>   | Zavodskaja Laboratorija < russ. >   |
| <i>Z. Biol.</i>  | Zeitschrift für Biologie, München   |
| <i>Zbl. Agrikulturch.</i>  | BIEDERMANN'S Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen<br>Landwirtschaftsbetrieb  |
| <i>Zbl. Bakt. Parasitenk.</i>  | Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektions-<br>krankheiten   |
| <i>Zbl. Gewerbehyg.</i>  | Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung   |
| <i>Zbl. Gynäkol.</i>   | Zentralblatt für Gynäkologie  |
| <i>Zbl. inn. Med.</i>  | Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig  |
| <i>Zbl. Min.</i>   | Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie  |
| <i>Zbl. Physiol.</i>   | Zentralblatt für Physiologie  |
| <i>Zbl. Zuckerind.</i>   | Centralblatt für die Zuckerindustrie  |
| <i>Z. Bot.</i>   | Zeitschrift für Botanik   |
| <i>Z. Brauw.</i>   | Zeitschrift für das gesamte Brauwesen   |
| <i>Z. chim. Promyšl.</i>   | Žurnal Chimickéj Promyšlennosti < russ. >   |
| <i>Z. deutsch. Öl-Fettind.</i>   | Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie   |



| Kürzung                             | Titel  |
|-------------------------------------|--|
| <i>Z. eksp. Biol.</i>               | Žurnal eksperimental'noj Biologii i Mediciny < russ. >   |
| <i>Z. eksp. teor. Fiz.</i>          | [Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Eksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki < russ. >                  |
| <i>Z. El. Ch.</i>                   | Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie                                  |
| <i>Zellst. Pap.</i>                 | Zellstoff und Papier   |
| <i>Z. exp. Med.</i>                 | Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin   |
| <i>Z. fiz. Chim.</i>                | [Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii < russ. > [Journal of Physical Chemistry] |
| <i>Z. Hyg. Inf.-Kr.</i>             | Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten  |
| <i>Z. Immunitätsf. Therap.</i>      | Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie                                    |
| <i>Z. Kälteind.</i>                 | Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie   |
| <i>Z. Kinderheilk.</i>              | Zeitschrift für Kinderheilkunde  |
| <i>Z. klin. Med.</i>                | Zeitschrift für Klinische Medizin  |
| <i>Z. Kr.</i>                       | Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie                |
| <i>Z. Kr. Ref.</i>                  | Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil |
| <i>Z. Kr. Strukturber.</i>          | Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht  |
| <i>Z. Krebsf.</i>                   | Zeitschrift für Krebsforschung   |
| <i>Z. med. Ch.</i>                  | Zeitschrift für Medizinische Chemie  |
| <i>Z. Mühlenw.</i>                  | Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen  |
| <i>Z. Naturwiss.</i>                | Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft  |
| <i>Z. obšč. Chim.</i>               | [Chimičeskij Žurnal, Serija A:] Žurnal Obščej Chimii < russ. > [Journal of General Chemistry]      |
| <i>Z. öst. Apoth.-Verein</i>        | Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines                                    |
| <i>Z. Pflanzenernähr.</i>           | Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde  |
| <i>Z. Phys.</i>                     | Zeitschrift für Physik   |
| <i>Z. phys.-chem. Materialf.</i>    | Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag                                     |
| <i>Z. Pilzk.</i>                    | Zeitschrift für Pilzkunde  |
| <i>Z. prikl. Chim.</i>              | [Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii < russ. > [Journal of Applied Chemistry]  |
| <i>Z. prikl. Fiz.</i>               | Žurnal Prikladnoj Fiziki < russ. > Journal of Applied Physics                                      |
| <i>Z. rezin. Promyšl.</i>           | Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti < russ. > [Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)]              |
| <i>Z. sach. Promyšl.</i>            | Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti < russ. >  |
| <i>Z. Schieß-Sprengstoffw.</i>      | Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen   |
| <i>Z. Spiritusind.</i>              | Zeitschrift für Spiritusindustrie  |
| <i>Z. tech. Biol.</i>               | Zeitschrift für Technische Biologie  |
| <i>Z. tech. Fiz.</i>                | [Fizičeskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki < russ. >                                       |
| <i>Z. tech. Phys.</i>               | Zeitschrift für Technische Physik  |
| <i>Z. Textilind.</i>                | Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie  |
| <i>Z. Tierernähr.</i>               | Zeitschrift für Tierernährung und Futtermittelkunde  |
| <i>Z. Tierzüchtg.</i>               | Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie   |
| <i>Z. Unters. Lebensm.</i>          | Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel  |
| <i>Z. Unters. Nahr.-Genußm.</i>     | Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel   |
| <i>Z. Verein dtsh. Zuckerind.</i>   | Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie  |
| <i>Z. Vitaminf.</i>                 | Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern   |
| <i>Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.</i> | Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie  |
| <i>Z. wiss. Mikr.</i>               | Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik                       |
| <i>Z. wiss. Phot.</i>               | Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie                        |
| <i>Zymol. Chim. Coll.</i>           | Zymologica Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri   |
| <i>Z. Zuckerind. Böhm.</i>          | Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen  |
| <i>Z. Zuckerind. Čsl.</i>           | Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Cechoslowakischen Republik                                 |
| ☞                                   | Žurnal Rusakogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva < russ. >. Čast' Chimičeskaja (= Chem. Teil)         |

## Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

|                         | 1901     | 1902    | 1903    | 1904    | 1905    | 1906    | 1907    | 1908    | 1909    | 1910    | 1911    | 1912    | 1913    |
|-------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| A. ....                 | 314-319  | 320-325 | 326-329 | 330-337 | 338-343 | 344-350 | 351-357 | 358-363 | 364-371 | 372-377 | 378-385 | 386-394 | 395-401 |
| A. ch. ....             | [7]22-24 | 25-27   | 28-30   | [8]1-3  | 4-6     | 7-9     | 10-12   | 13-15   | 16-18   | 19-21   | 22-24   | 25-27   | 28-30   |
| Am. ....                | 25.26    | 27.28   | 29.30   | 31.32   | 33.34   | 35.36   | 37.38   | 39.40   | 41.42   | 43.44   | 45.46   | 47.48   | 49.50   |
| Am. Soc. ....           | 23       | 24      | 25      | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      | 33      | 34      | 35      |
| Am. Phys. ....          | [4]4-6   | 7-9     | 10-12   | 13-15   | 16-18   | 19-21   | 22-24   | 25-27   | 28-30   | 31-33   | 34-36   | 37-39   | 40-42   |
| Ar. ....                | 239      | 240     | 241     | 242     | 243     | 244     | 245     | 246     | 247     | 248     | 249     | 250     | 251     |
| B. ....                 | 34       | 35      | 36      | 37      | 38      | 39      | 40      | 41      | 42      | 43      | 44      | 45      | 46      |
| Biochem. J. ....        |          |         |         |         |         | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       |
| Bio. Z. ....            |          |         |         |         |         | 1       | 2-6     | 7-14    | 15-22   | 23-29   | 30-37   | 38-47   | 48-57   |
| Bl. ....                | [3]25.26 | 27.28   | 29.30   | 31.32   | 33.34   | 35.36   | [4]1.2  | 3.4     | 5.6     | 7.8     | 9.10    | 11.12   | 13.14   |
| Chem. N. ....           | 83.84    | 85.86   | 87.88   | 89.90   | 91.92   | 93.94   | 95.96   | 97.98   | 99.100  | 101.102 | 103.104 | 105.106 | 107.108 |
| Ch. Z. ....             | 25       | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      | 33      | 34      | 35      | 36      | 37      |
| C. r. ....              | 132.133  | 134.135 | 136.137 | 138.139 | 140.141 | 142.143 | 144.145 | 146.147 | 148.149 | 150.151 | 152.153 | 154.155 | 156.157 |
| Er. ....                | 40       | 41      | 42      | 43      | 44      | 45      | 46      | 47      | 48      | 49      | 50      | 51      | 52      |
| G. ....                 | 31       | 32      | 33      | 34      | 35      | 36      | 37      | 38      | 39      | 40      | 41      | 42      | 43      |
| H. ....                 | 31-33    | 34-36   | 37-39   | 40-42   | 43-46   | 47-49   | 50-53   | 54-57   | 58-63   | 64-69   | 70-75   | 76-82   | 83-88   |
| J. ind. eng. Chem. .... |          |         |         |         |         |         |         |         | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       |
| J. biol. Chem. ....     |          |         |         |         |         | 1       | 2.3     | 4       | 5.6     | 7       | 8.9     | 10-12   | 13-16   |
| J. Chim. phys. ....     | [6]13.14 | 15.16   | 17.18   | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      |
| J. Pharm. Chim. ....    |          | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 13      | [7]1.2  | 3.4     | 5.6     | 7.8     |
| J. phys. Chem. ....     | [2]63.64 | 65.66   | 67.68   | 69.70   | 71.72   | 73.74   | 75.76   | 77.78   | 79.80   | 81.82   | 83.84   | 85.86   | 87.88   |
| J. pr. ....             | 20       | 21      | 22      | 23      | 24      | 25      | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      |
| J. Soc. chem. Ind. .... | 22       | 23      | 24      | 25      | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      | 33      | 34      |
| M. ....                 | 36-38    | 39-41   | 42-46   | 47-49   | 50-53   | 54-56   | 57-60   | 61-64   | 65-69   | 70-74   | 75-77   | 78-80   | 81-85   |
| Ph. Ch. ....            | [1]12.13 | 14.15   | 16.17   | 18.19   | 20.21   | 22.23   | 24.25   | 26.27   | 28.29   | 30.31   | 32.33   | 34.35   | [2]1.2  |
| Phys. Rev. ....         | 67.68    | 69.70   | 71      | 72.73   | 74-76   | 77      | 78.79   | 80.81   | 82      | 83      | 84.85   | 86.87   | 88      |
| Pr. roy. Soc. [A] ..    | 20       | 21      | 22      | 23      | 24      | 25      | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      |
| R. ....                 | [5]10    | 11      | 12      | 13      | 14      | 15      | 16      | 17      | 18      | 19      | 20      | 21      | 22      |
| R. A. L. ....           | 79.80    | 81.82   | 83.84   | 85.86   | 87.88   | 89.90   | 91.92   | 93.94   | 95.96   | 97.98   | 99.100  | 101.102 | 103.104 |
| Soc. ....               | 14       | 15      | 16      | 17      | 18      | 19      | 20      | 21      | 22      | 23      | 24      | 25      | 26      |
| Z. ang. Ch. ....        | 26-28    | 29-32   | 33-37   | 38-42   | 43-47   | 48-51   | 52-55   | 56-60   | 61-64   | 65-68   | 69-72   | 73-78   | 79-83   |
| Z. anorg. Ch. ....      | 7        | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 13      | 14      | 15      | 16      | 17      | 18      | 19      |
| Z. El. Ch. ....         | 34       | 35.36   | 37      | 38.39   | 40      | 41      | 42.43   | 44.45   | 46      | 47      | 48.49   | 50      | 51.52   |
| Z. Kr. ....             | 33       | 34      | 35      | 36      | 37      | 38      | 39      | 40      | 41      | 42      | 43      | 44      | 45      |

|                      | 1914       | 1915     | 1916     | 1917     | 1918     | 1919     | 1920     | 1921     | 1922     | 1923     | 1924      | 1925     | 1926     |
|----------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| A. ....              | 402-406    | 407-410  | 411      | 412, 413 | 414-417  | 418, 419 | 420, 421 | 422-425  | 426-429  | 430-434  | 435-440   | 441-445  | 446-450  |
| A. ch. ....          | [9] 1. 2   | 3. 4     | 5. 6     | 7. 8     | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | [10] 1. 2 | 3. 4     | 5. 6     |
| Am. Soc. ....        | 36         | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       | 43       | 44       | 45       | 46        | 47       | 48       |
| Ann. Phys. ....      | [4] 43-45  | 46-48    | 49-51    | 52-54    | 55-57    | 58-60    | 61-63    | 64-66    | 67-69    | 70-72    | 73-75     | 76-78    | 79-81    |
| Ann. Physique ...    | [9] 1. 2   | 3. 4     | 5. 6     | 7. 8     | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | [10] 1. 2 | 3. 4     | 5. 6     |
| Ar. ....             | 252        | 253      | 254      | 255      | 256      | 257      | 258      | 259      | 260      | 261      | 1924      | 1925     | 1926     |
| B. ....              | 47         | 48       | 49       | 50       | 51       | 52       | 53       | 54       | 55       | 56       | 57        | 58       | 59       |
| Biochem. J. ....     | 8          | 9        | 10       | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18        | 19       | 20       |
| Bio. Z. ....         | 58-67      | 68-71    | 72-77    | 78-84    | 85-92    | 93-100   | 101-112  | 113-125  | 126-133  | 134-143  | 144-154   | 155-166  | 167-179  |
| Bl. ....             | [4] 15. 16 | 17. 18   | 19. 20   | 21. 22   | 23. 24   | 25. 26   | 27. 28   | 29. 30   | 31. 32   | 33. 34   | 35. 36    | 37. 38   | 39. 40   |
| Chem. N. ....        | 109. 110   | 111. 112 | 113. 114 | 115. 116 | 117      | 118. 119 | 120. 121 | 122. 123 | 124. 125 | 126. 127 | 128. 129  | 130. 131 | 132. 133 |
| Ch. Z. ....          | 38         | 39       | 40       | 41       | 42       | 43       | 44       | 45       | 46       | 47       | 48        | 49       | 50       |
| C. r. ....           | 158. 159   | 160. 161 | 162. 163 | 164. 165 | 166. 167 | 168. 169 | 170. 171 | 172. 173 | 174. 175 | 176. 177 | 178. 179  | 180. 181 | 182. 183 |
| Fr. ....             | 53         | 54       | 55       | 56       | 57       | 58       | 59       | 60       | 61       | 62. 63   | 64        | 65. 66   | 67-69    |
| G. ....              | 44         | 45       | 46       | 47       | 48       | 49       | 50       | 51       | 52       | 53       | 54        | 55       | 56       |
| H. ....              | 89-92      | 93-95    | 96. 97   | 98-100   | 101-103  | 104-107  | 108-111  | 112-117  | 118-123  | 124-131  | 132-141   | 142-150  | 151-161  |
| Helv. ....           | 6          | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16        | 17       | 18       |
| J. ind. eng. Chem.   | 17-19      | 20-23    | 24-28    | 29-32    | 33-36    | 37-40    | 41-44    | 45-49    | 50-54    | 55-57    | 58-61     | 62-66    | 67-71    |
| J. biol. Chem. ....  | 12         | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19       | 20       | 20       | 21        | 22       | 23       |
| J. Chim. phys. ....  | [7] 9. 10  | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | 21. 22   | 23. 24   | 25. 26   | 27. 28   | 29. 30    | [8] 1. 2 | 3. 4     |
| J. Pharm. Chim. ...  | 18         | 19       | 20       | 21       | 22       | 23       | 24       | 25       | 26       | 27       | 28        | 29       | 30       |
| J. phys. Chem. ...   | [2] 89. 90 | 91. 92   | 93. 94   | 95. 96   | 97. 98   | 99       | 100      | 101-103  | 104. 105 | 106      | 107. 108  | 109-111  | 112-114  |
| J. pr. ....          | 33         | 34       | 35       | 36       | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       | 43        | 44       | 45       |
| J. Soc. chem. Ind.   | 35         | 36       | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       | 43       | 44       | 45        | 46       | 47       |
| M. ....              | 35         | 36       | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       | 43       | 44       | 45        | 46       | 47       |
| Ph. Ch. ....         | 86-88      | 89. 90   | 91       | 92       | 93       | 94       | 95       | 96       | 97-99    | 100-102  | 103-107   | 108-113  | 114-118  |
| Phys. Rev. ....      | [2] 3. 4.  | 5. 6     | 7. 8     | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | 21. 22   | 23. 24    | 25. 26   | 27. 28   |
| Pr. roy. Soc. [A] .. | 89. 90     | 91       | 92       | 93       | 94       | 95       | 96. 97   | 98. 99   | 100. 101 | 102-104  | 105. 106  | 107-109  | 110-112  |
| R. ....              | 33         | 34       | 35       | 36       | 37       | 38       | 39       | 40       | 41       | 42       | 43        | 44       | 45       |
| R. A. L. ....        | [5] 23     | 24       | 25       | 26       | 27       | 28       | 29       | 30       | 31       | 32       | 33        | [6] 1. 2 | 3. 4     |
| Soc. ....            | 105. 106   | 107. 108 | 109. 110 | 111. 112 | 113. 114 | 115. 116 | 117. 118 | 119. 120 | 121. 122 | 123. 124 | 125. 126  | 127. 128 | 1926     |
| Z. ang. Ch. ....     | 27         | 28       | 29       | 30       | 31       | 32       | 33       | 34       | 35       | 36       | 37        | 38       | 39       |
| Z. anorg. Ch. ....   | 84-89      | 90-93    | 94-98    | 99-101   | 102-104  | 105-108  | 109-114  | 115-119  | 120-125  | 126-131  | 132-141   | 142-149  | 150-158  |
| Z. El. Ch. ....      | 20         | 21       | 22       | 23       | 24       | 25       | 26       | 27       | 28       | 29       | 30        | 31       | 32       |
| Z. Kr. ....          | 53         | 54       | 55       | 56       | 57       | 58       | 59       | 60       | 61       | 62       | 63        | 64       | 65       |
| Zf. ....             | 46         | 47       | 48       | 49       | 50       | 51       | 52       | 53       | 54       | 55       | 56        | 57       | 58       |

|                      | 1927       | 1928     | 1929     | 1930     | 1931     | 1932     | 1933     | 1934      | 1935     | 1936     | 1937     | 1938     | 1939      |
|----------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| A. ....              | 451-459    | 400-467  | 468-476  | 477-484  | 485-491  | 492-499  | 500-507  | 508-514   | 515-520  | 521-526  | 527-532  | 533-536  | 537-542   |
| A. cl. ....          | [10] 7. 8  | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | [11] 1. 2 | 3. 4     | 5. 6     | 7. 8     | 9. 10    | 11        |
| Am. Soc. ....        | 49         | 50       | 51       | 52       | 53       | 54       | 55       | 56        | 57       | 58       | 59       | 60       | 61        |
| Ang. Ch. ....        | 40         | 41       | 42       | 43       | 44       | 45       | 46       | 47        | 48       | 49       | 50       | 51       | 52        |
| Ann. Phys. ....      | [4] 82-84  | 85-87    | [5] 1-3  | 4-7      | 8-11     | 12-15    | 16-18    | 19-21     | 22-24    | 25-27    | 28-30    | 31-33    | 34-36     |
| Ann. Physique ...    | [10] 7. 8  | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20   | [11] 1. 2 | 3. 4     | 5. 6     | 7. 8     | 9. 10    | 11        |
| B. ....              | 60         | 61       | 62       | 63       | 64       | 65       | 66       | 67        | 68       | 69       | 70       | 71       | 72        |
| Biochem. J. ....     | 21         | 22       | 23       | 24       | 25       | 26       | 27       | 28        | 29       | 30       | 31       | 32       | 33        |
| Bio. Z. ....         | 180-191    | 192-203  | 204-216  | 217-229  | 230-243  | 244-256  | 257-267  | 268-274   | 275-282  | 283-288  | 289-294  | 295-299  | 300-302   |
| Bl. ....             | [4] 41. 42 | 43. 44   | 45. 46   | 47. 48   | 49. 50   | 51. 52   | 53. 54   | [5] 1     | 2        | 3        | 4        | 5        | 6         |
| Chem. N. ....        | 134. 135   | 136. 137 | 138. 139 | 140. 141 | 142. 143 | 144. 145 | 57       | 58        | 59       | 60       | 61       | 62       | 63        |
| Ch. Z. ....          | 51         | 52       | 53       | 54       | 55       | 56       | 57       | 58        | 59       | 60       | 61       | 62       | 63        |
| C. r. ....           | 184. 185   | 186. 187 | 188. 189 | 190. 191 | 192. 193 | 194. 195 | 196. 197 | 198. 199  | 200. 201 | 202. 203 | 204. 205 | 206. 207 | 208. 209  |
| Fr. ....             | 70-72      | 73-75    | 76-78    | 79-82    | 83-86    | 87-90    | 91-95    | 96-99     | 100-103  | 104-107  | 108-110  | 111-114  | 115-117   |
| G. ....              | 57         | 58       | 59       | 60       | 61       | 62       | 63       | 64        | 65       | 66       | 67       | 68       | 69        |
| H. ....              | 162-172    | 173-179  | 180-185  | 186-193  | 194-203  | 204-213  | 214-222  | 223-230   | 231-237  | 238-244  | 245-250  | 251-256  | 257-261   |
| Helv. ....           | 10         | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17        | 18       | 19       | 20       | 21       | 22        |
| Ind. eng. Chem. ...  | 19         | 20       | 21       | 22       | 23       | 24       | 25       | 26        | 27       | 28       | 29       | 30       | 31        |
| J. biol. Chem. ....  | 72-75      | 76-80    | 81-84    | 85-89    | 90-93    | 94-98    | 99-103   | 104-107   | 108-111  | 112-116  | 117-121  | 122-126  | 127-131   |
| J. Chim. phys. ....  | 24         | 25       | 26       | 27       | 28       | 29       | 30       | 31        | 32       | 33       | 34       | 35       | 36        |
| J. Pharm. Chim. ...  | [8] 5. 6   | 7. 8     | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20    | 21. 22   | 23. 24   | 25. 26   | 27. 28   | 29. 30    |
| J. phys. Chem. ....  | 31         | 32       | 33       | 34       | 35       | 36       | 37       | 38        | 39       | 40       | 41       | 42       | 43        |
| J. pr. ....          | [2]        | 115-117  | 118. 119 | 120-123  | 124-128  | 129-131  | 132-135  | 136-138   | 139-141  | 142. 143 | 144-146  | 147-149  | 150. 151  |
| J. Soc. chem. Ind. . | 46         | 47       | 48       | 49       | 50       | 51       | 52       | 53        | 54       | 55       | 56       | 57       | 58        |
| M. ....              | 48         | 49. 50   | 51-54    | 55. 56   | 57. 58   | 59-61    | 62       | 63. 64    | 65. 66   | 67-69    | 70       | 71       | 72        |
| Ph. Ch. [A] ....     | 125-130    | 131-139  | 140-145  | 146-151  | 152-157  | 158-162  | 163-167  | 168-171   | 172-174  | 175-177  | 178-180  | 181. 182 | 183-185   |
| Ph. Ch. [B] ....     | 1          | 2-6      | 7-10     | 11-14    | 15-19    | 20-23    | 24-27    | 28-30     | 31-34    | 35-37    | 38-41    | 42-44    | 45. 56    |
| Phys. Rev. ....      | [2] 29. 30 | 31. 32   | 33. 34   | 35. 36   | 37. 38   | 39-42    | 43. 44   | 45. 46    | 47. 48   | 49. 50   | 51. 52   | 53. 54   | 55. 56    |
| Pr. roy. Soc. [A] .. | 113-116    | 117-121  | 122-125  | 126-129  | 130-133  | 134-138  | 139-142  | 143-147   | 148-152  | 153-157  | 158-163  | 164-168  | 169-173   |
| R. ....              | 46         | 47       | 48       | 49       | 50       | 51       | 52       | 53        | 54       | 55       | 56       | 57       | 58        |
| R. A. L. ....        | [6] 5. 6   | 7. 8     | 9. 10    | 11. 12   | 13. 14   | 15. 16   | 17. 18   | 19. 20    | 21. 22   | 23. 24   | 25. 26   | 27. 28   | 29. [7] 1 |
| Z. anorg. Ch. ....   | 159-167    | 168-176  | 177-184  | 185-194  | 195-202  | 203-209  | 210-215  | 216-220   | 221-225  | 226-229  | 230-234  | 235-239  | 240-242   |
| Z. El. Ch. ....      | 33         | 34       | 35       | 36       | 37       | 38       | 39       | 40        | 41       | 42       | 43       | 44       | 45        |
| Z. Kr. ....          | 65         | 66-68    | 69-71    | 72-75    | 76-80    | 81-83    | 84-86    | 87-89     | 90-92    | 93-95    | 96. 97   | 98. 99   | 100-102   |
| Z. obsè. Chim. ...   | 59         | 60       | 61       | 62       | 63       | 64       | 65       | 66        | 67       | 68       | 69       | 70       | 71        |
| Z. obsè. Chim. ...   |            |          |          |          | 1        | 2        | 3        | 4         | 5        | 6        | 7        | 8        | 9         |

## Weitere Abkürzungen.

|                                      |  |                                    |  |
|--------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| absol.                               | = absolut  | Kp                                 | = Siedepunkt                                     |
| ac.                                  | = alicyclisch  | Kp <sub>750</sub>                  | = Siedepunkt unter<br>750 mm Druck               |
| äther.                               | = ätherisch  | lin.                               | = linear   |
| AGFA                                 | = Aktien-Gesellschaft für<br>Anilinfabrikation   | m- (als Stellungs-<br>bezeichnung) | = meta-  |
| akt.                                 | = aktiv  | m- (als Konzen-<br>trationsangabe) | = molar  |
| alkal.                               | = alkalisch  | Min.                               | = Minute   |
| alkoh.                               | = alkoholisch  | Mitarb.                            | = Mitarbeiter                                    |
| ang.                                 | = angular  | Mol.-Gew.                          | = Molekulargewicht                               |
| Anm.                                 | = Anmerkung  | Mol.-Refr.                         | = Molekularrefraktion                            |
| ar.                                  | = aromatisch   | ms-                                | = meso-  |
| asymm.                               | = asymmetrisch   | n (in Verbindung<br>mit Zahlen)    | = Brechungsindex                                 |
| At.-Gew.                             | = Atomgewicht  | n- (in Verbindung<br>mit Namen)    | = normal   |
| B.                                   | = Bildung  | o-                                 | = ortho-   |
| Bac.                                 | = Bacillus   | opt.-akt.                          | = optisch-aktiv                                  |
| Bact.                                | = Bacterium  | p-                                 | = para-  |
| BASF                                 | = Badische Anilin- und<br>Sodafabrik   | Pa <sub>H</sub>                    | = negativer Logarithmus<br>der H-Ionen-Aktivität |
| ber.                                 | = berechnet  | prim.                              | = primär   |
| bzw.                                 | = beziehungsweise  | Priv.-Mitt.                        | = Privatmitteilung                               |
| ca.                                  | = circa  | racem.                             | = racemisch                                      |
| D                                    | = Dichte   | RV                                 | = Reduktionsvermögen                             |
| D <sub>20</sub> <sup>o</sup>         | = Dichte bei 20 <sup>o</sup> , bezogen<br>auf Wasser von 4 <sup>o</sup>  | S.                                 | = Seite  |
| Darst.                               | = Darstellung  | s.                                 | = siehe  |
| Dielekt.-Konst.                      | = Dielektrizitäts-Kon-<br>stante   | s. a.                              | = siehe auch                                     |
| ΔF                                   | = Freie Energie  | s. o.                              | = siehe oben                                     |
| ΔG                                   | = Freie Enthalpie  | s. u.                              | = siehe unten                                    |
| E                                    | = Erstarrungspunkt   | sek.                               | = sekundär                                       |
| Einw.                                | = Einwirkung   | spezif.                            | = spezifisch                                     |
| EMK                                  | = Elektromotorische Kraft  | Spl.                               | = Supplement                                     |
| Ergw.                                | = Ergänzungswerk   | Stde., Stdn.                       | = Stunde, Stunden                                |
| F                                    | = Schmelzpunkt   | stdg.                              | = stündig  |
| gem.-                                | = geminal-   | symm.                              | = symmetrisch                                    |
| Hptw.                                | = Hauptwerk  | Syst. Nr.                          | = System-Nummer                                  |
| inakt.                               | = inaktiv  | Temp.                              | = Temperatur                                     |
| k (k <sub>a</sub> , k <sub>b</sub> ) | = elektrolitische Disso-<br>ziationskonstanten, bei<br>Ampholyten Dissozia-<br>tionskonstanten nach<br>der klassischen Theorie | tert.                              | = tertiär  |
| K (K <sub>a</sub> , K <sub>B</sub> ) | = elektrolitische Disso-<br>ziationskonstanten von<br>Ampholyten nach der<br>Zwitterionentheorie                               | Tl., Tle., Tln.                    | = Teil, Teile, Teilen                            |
| konz.                                | = konzentriert   | V.                                 | = Vorkommen                                      |
| korr.                                | = korrigiert   | verd.                              | = verdünnt                                       |
|                                      |  | vgl. a.                            | = vergleiche auch                                |
|                                      |  | vic.                               | = vicinal  |
|                                      |  | Vol.                               | = Volumen  |
|                                      |  | wäßr.                              | = wäßrig   |
|                                      |  | Zers.                              | = Zersetzung                                     |

## Übertragung

### der griechischen Buchstaben in Zahlen.

|   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| α | β | γ | δ | ε | ζ | η | θ | ι | κ  | λ  | μ  | ν  | ξ  | ο  | π  | ρ  | σ  | τ  | υ  | φ  | χ  | ψ  | ω  |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |

## Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

|  |   |  |
|--|---|--|
| m, cm, mm  | = | Meter, Zentimeter, Millimeter                                    |
| m <sup>2</sup> , cm <sup>2</sup> , mm <sup>2</sup> | = | Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter               |
| m <sup>3</sup> , cm <sup>3</sup> , mm <sup>3</sup> | = | Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter                     |
| μ  | = | 10 <sup>-3</sup> mm  |
| mμ   | = | 10 <sup>-6</sup> mm  |
| Å  | = | 10 <sup>-8</sup> cm  |
| l  | = | Liter  |
| t, kg, g, mg                                       | = | Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm                              |
| γ  | = | μg (10 <sup>-6</sup> g)  |
| h  | = | Stunde   |
| min  | = | Minute   |
| sec  | = | Sekunde  |
| grad   | = | Grad   |
| °  | = | Grad Celsius   |
| °K   | = | Grad Kelvin (Grad der absoluten Skala)                           |
| cal  | = | Grammkalorie (kleine Kalorie)                                    |
| kcal   | = | Kilogrammkalorie (große Kalorie)                                 |
| dyn  | = | gcm/sec <sup>2</sup>   |
| megadyn  | = | 10 <sup>6</sup> dyn  |
| bar  | = | dyn/cm <sup>2</sup> (jetzt 10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> ) |
| Torr   | = | 1/760 Atm. (phys.)   |
| Atm. (phys.)                                       | ≈ | 760 mm Hg/cm <sup>2</sup>  |
| V  | = | Volt   |
| Amp.   | = | Ampère   |
| Milliamp.  | = | Milliampère  |
| Amp.-h   | = | Ampère-Stunde  |
| W  | = | Watt   |
| kW   | = | Kilowatt   |
| Wh   | = | Wattstunde   |
| kWh  | = | Kilowattstunde   |
| Coul.  | = | Coulomb  |
| Ω  | = | Ohm  |
| rez. Ohm   | = | reziproke Ohm  |
| Joule  | = | Joule  |
| D  | = | Debye (10 <sup>-18</sup> el. st. e. × cm)                        |

### Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerks befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

**ZWEITE ABTEILUNG**  
**ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN**  
(Fortsetzung)





## IV. Carbonsäuren.

(Schluß)

## J. Oxy-carbonsäuren.

## 1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren  $C_n H_{2n-2} O_3$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_4 H_6 O_3$ .

**Cyclopropanol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_4 H_6 O_3 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \langle C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch

Eintragen von 1-[ $\alpha$ -Nitroso-ureido]-cyclopropan-carbonsäure-(1) in eiskalte verdünnte Natronlauge und Ansäuern mit konz. Salzsäure (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1197). Aus dem Hydrochlorid der 1-Amino-cyclopropan-carbonsäure-(1) durch Einw. von 1 Mol Natriumnitrit-Lösung (I., S., TH.). — Tafeln oder Nadeln (aus Benzol). F: 109—110°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Cyclopropan und Propionsäure.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_5 H_8 O_3$ .

1. **Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_5 H_8 O_3 = H_2C \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CO_2H$  (H 3). B.

Beim Kochen von 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) mit 0,5 Mol Kaliumcarbonat in Wasser, neben verschiedenen Anhydriden, z. B.  $(C_{10}H_{12}O_4)_x$  und  $(C_{20}H_{26}O_9)_x$  (s. u.) (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2738). —  $Kp_{8-10}$ : 168—170°.

Verbindung  $(C_{10}H_{12}O_4)_x$ . B. Neben Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1) und anderen Produkten beim Kochen von 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) mit Kaliumcarbonat-Lösung (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2738, 2741; vgl. PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61 [1892], 44). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 65°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und absol. Alkohol. Zeigt kryoskopisch in Benzol doppeltes, ebullioskopisch in Äther einfaches Mol.-Gew. (D., D.).

Verbindung  $(C_{20}H_{26}O_9)_x$ . B. Beim Kochen von 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) mit Kaliumcarbonat-Lösung, neben Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1) und anderen Produkten (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2741). — Amorph. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Cyclobutanon und Kohlenoxyd. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100—120° tritt keine Veränderung ein; bei 150—160° bildet sich eine leichte poröse Masse.

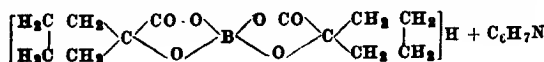
2. **Cyclobutanol-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_5 H_8 O_3 = HO \cdot HC \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$ .

3-n-Amyloxy-cyclobutan-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_4H_9 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3-n-Amyloxy-cyclobutan-dicarbonensäure-(1,1) auf 120° (BLANCHARD, *C. r.* 188, 504; *Bl.* [4] 49 [1931], 297). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 164—166°.  $D^{12}$ : 1,003.  $n_D$ : 1,4541. Unlöslich in Wasser. —  $AgC_{10}H_{17}O_3$ .

3. Oxy-carbonsäuren  $C_6 H_{10} O_3$ .

**Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_6 H_{10} O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CO_2H$  (H 4;

E I 3). B. Beim Kochen von Cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3) (E II 7, 526) mit konz. Kalilauge (WALLACH, *A.* 437, 174). — Beim Auflösen von 2 Mol Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1), 1 Mol Borsäure und 1 Mol Anilin in wenig Wasser bildet sich das komplexe Anilinsalz nebenstehender Formel (Nadeln; F: 225°) (HEBMAN, *Z. anorg. Ch.* 142, 88, 109).



Nitril, Cyclopentanon-cyanhydrin  $C_5H_9ON = HO \cdot C_5H_8 \cdot CN$ . Gleichgewicht der Reaktion  $C_5H_8O + HCN \rightleftharpoons HO \cdot C_5H_8 \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$ .

1. **Cyclohexanol - (1) - carbonsäure - (1), 1 - Oxy - hexahydrobenzoesäure**  $C_7H_{12}O_3 = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CO_2H$  (H 4; E I 4). *B.* Durch längeres Kochen von 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure-anilid oder 1-Benzoyloxy-hexahydrobenzoesäure-anilid mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 53, 414). Bildung des Nitrils (H 5; E I 4) s. bei diesem. — F: 107—108° (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante in wäbr. Lösung bei 25°:  $5,4 \times 10^{-6}$  (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BÖESEKEN, *R.* 40, 579). Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wäbr. Lösungen durch Borsäure: *B.*; Versuche zur Isolierung von Salzen der entstandenen Komplexverbindung: *B.*, JAPHONGJOUW, *R.* 45, 920. — Beim Erhitzen mit 20%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° entsteht 2(?)-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (E II 9, 8) (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19 [1921], 198). Das bei der Einw. von  $PCl_5$  oder Thionylchlorid entstehende Produkt gibt bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid sehr geringe Mengen  $\Delta^1$ -Tetrahydroacetophenon, mit Äthylzinkjodid sehr wenig  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure-äthylester (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1547).

Äthylester  $C_9H_{16}O_6 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 5; E I 4). *B.* Beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit alkoh. Salzsäure (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19 [1921], 198). —  $K_{P_{12}}$ : 103°.

Nitril, Cyclohexanon-cyanhydrin  $C_7H_{11}ON = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CN$  (H 5; E I 4). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln von Cyclohexanon mit gesättigter wäbriger Kaliumcyanid-Lösung bei 20° (LAPWORTH, MANSKE, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2055). Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_{10}O + HCN \rightleftharpoons HO \cdot C_6H_{10} \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: L., M., *Soc.* 1928, 2548. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid in Benzol, anfangs in der Kälte, zuletzt bei Siedetemperatur, 1-Cyan-cyclohexen-(1) (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* 9, 402). Bei der Umsetzung mit Natriumcyanessigester in Alkohol, anfangs unter Kühlung, entsteht 1-Cyan cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1834).

2. **Cyclohexanol - (2) - carbonsäure - (1), 2 - Oxy - hexahydrobenzoesäure, Hexahydrosalicylsäure**  $C_7H_{12}O_6 = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$  (H 5; E I 4). *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Salicylsäure bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol oder Eisessig (AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* 25, 321; *C.* 1928 I, 335).

3. **Cyclopentanol - (1) - essigsäure - (1), 1 - Oxy - cyclopentylessigsäure**  $C_7H_{12}O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 4). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Thionylchlorid  $\Delta^1$ -Cyclopentenyl-acetylchlorid (E II 9, 31), Cyclopentylidenacetylchlorid (E II 9, 31) und nicht näher beschriebenes Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1)-chlorid, das durch Ameisensäure wieder in Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) übergeführt wird (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1547).

Äthylester  $C_9H_{16}O_6 = HO \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 6; E I 5). *B.* Durch Umsetzung von Cyclopentanon mit Bromessigsäureäthylester und Magnesium in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (KON, LINSTEAD, *Soc.* 127, 620).

#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$ .

1. **Cycloheptanol - (1) - carbonsäure - (1)**  $C_8H_{14}O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CO_2H$ .

Nitril, Cycloheptanon-cyanhydrin  $C_8H_{13}ON = HO \cdot C_7H_{12} \cdot CN$  (H 8). *B.* Aus Cycloheptanon und wasserfreier Blausäure in Gegenwart einiger Tropfen Kalilauge (vgl. a. H 7 bei der Säure) (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1834, 1839). Gleichgewicht der Reaktion  $C_7H_{12}O + HCN \rightleftharpoons C_7H_{12}(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548. — Gibt beim Behandeln mit Natriumcyanessigester in Alkohol, anfangs unter Kühlung, 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester (D., H., TH.).

2. **Cyclohexanol - (1) - essigsäure - (1), 1 - Oxy - cyclohexylessigsäure**  $C_8H_{14}O_3 = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 8; E I 5). Blättchen (aus Benzin). F: 64° (LINSTEAD,

*Soc.* 1927, 369), 65° (PICON, *Bl.* [4] 45, 1064). — Über die Bildung von  $\Delta^1$ -Cyclohexenylessigsäure + Cyclohexyldenessigsäure, Cyclohexanon und Essigsäure bei der Einw. von Kalilauge verschiedener Konzentration bei 20° und bei Siedetemperatur vgl. LINSTEAD, *Soc.* 1927, 365. Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid  $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetylchlorid, Cyclohexyldenacetylchlorid und (nicht näher beschriebenes) 1-Oxy-cyclohexylacetylchlorid (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1548). — Wismuttsalz  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_3$ . Hellgelb, amorph. Leicht löslich in Benzin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und in fetten Ölen (PICON). Löst sich in Alkohol und Essigester unter langsamer, in Methanol, Äther und Aceton unter rascher Zersetzung.

1-Äthoxy-cyclohexylessigsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Kalilauge (KON, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 1282). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 50—51°. Leicht löslich in verd. Natriumdicarbonat-Lösung. —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$ . Nadeln (aus Wasser). *F.*: 216° (Zers.). Löst sich merklich in heißem Wasser.

Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (E I 5). *B.* Konnte aus Cyclohexanon und Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink in Benzol (E I 5) nicht erhalten werden, entsteht aber bei der Umsetzung in Toluol unter Kühlung in 77%iger Ausbeute (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 101; *C.* 1926 I, 81). —  $\text{Kp}_{11}$ : 132° bis 135° (BH., S.). — Gibt beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff-Eisessig, Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub und Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Cyclohexylessigsäure, als Lacton isolierte Cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1) und geringe Mengen anderer Produkte (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 60).

1-Äthoxy-cyclohexylessigsäure-äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf  $\Delta^1$ -Cyclohexenylessigsäure-äthylester oder auf Cyclohexyldenessigsäure-äthylester bei 25° (KON, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 1282). —  $\text{Kp}_{11}$ : 122°.  $D_4^{20}$ : 0,9865.  $n_D^{20}$ : 1,4575.

3. Cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1), 2-Oxy-cyclohexylessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Kochen des entsprechenden Lactons (Syst. Nr. 2460) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und Behandeln des Kaliumsalzes mit Chlorwasserstoff in eiskaltem Äther (COFFEY, *R.* 42, 411; vgl. a. v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 61). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Äther). Schmilzt rasch erhitzt bei 97—102° unter Übergang in das Lacton. Geht auch in wäßr. Lösung in das Lacton über. — Kaliumsalz  $\text{KC}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Tafeln. — Silbersalz  $\text{AgC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ .

Amid  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-cyclohexylessigsäure und alkoh. Ammoniak bei 100° (COFFEY, *R.* 42, 411). — Prismen (aus wäßr. Aceton). *F.*: 154° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Benzin. Unverändert destillierbar.

Hydrazid  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-cyclohexylessigsäure und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (COFFEY, *R.* 42, 412). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 167,5° (korr.).

Benzylidenhydrazid  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus 2-Oxy-cyclohexylessigsäure-hydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (COFFEY, *R.* 42, 412). — Nadeln. *F.*: 173—174° (korr.).

4.  $\alpha$ -Oxy-cyclohexylessigsäure, Cyclohexylglykolsäure, Hexahydromandelsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a) Linksdrehende  $\alpha$ -Oxy-cyclohexylessigsäure, *d*(—)-Hexahydromandelsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konfiguration vgl. die bei Mandelsäure (S. 113) zitierte Literatur. — *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Morphin in Wasser; das Morphinsalz der linksdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2639). Durch Hydrierung von *d*(—)-Mandelsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin in 3%iger Salzsäure bei 50—55° und 4 Atm. Druck (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197, 198). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Äther). *F.*: 129° (*F.*, MARKERT, *B.* 58, 1759), 129,7° (korr.) (*W.*, *C.*).  $[\alpha]_D^{25}$ : —13,6° (absol. Alkohol; *c* = 7,6) (*W.*, *C.*);  $[\alpha]_D^{20}$ : —13,7°, —15,4°, —16,9° und —18,8° (absol. Alkohol; *p* = 9,5, 19, 29 und 39), —27,5° und —28,6° (Eisessig; *p* = 5 und 11);  $[\alpha]_D^{15}$ : —34,3° (Chloroform; *p* = 1) (*F.*, *M.*, *B.* 58, 1755);  $[\alpha]_D^{25}$ : +7,5° (verd. Ammoniak; *c* = 7, bezogen auf freie Säure) (*W.*, *C.*). Rotationsdispersion in Alkohol, Eisessig und Chloroform ( $\lambda = 434$ —637  $\mu$ ): *F.*, *M.* — Morphinsalz. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 127,6° (Zers.) (*W.*, *C.*, *Soc.* 125, 2640).  $[\alpha]_D^{25}$ : —63,7° (absol. Alkohol; *c* = 5,5).

[*d*(—)-Hexahydromandelsäure]-methylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Erwärmen von *d*(—)-Hexahydromandelsäure mit methylalkoholischer Salzsäure oder

besser methylalkoholischer Schwefelsäure auf 65—70° (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2640). — Riecht nach Äpfeln (W., C., *Soc.* 125, 2645). F: 4,7°;  $Kp_{12}$ : 116,5°;  $Kp_5$ : 108,7° (W., C., *Soc.* 125, 2640).  $D_4^{14}$ : 1,0992;  $D_4^{17}$ : 1,0698;  $D_4^{20}$ : 1,0313;  $D_4^{25}$ : 1,0081;  $D_4^{30}$ : 0,9686 (W., C., *Soc.* 125, 2641).  $[\alpha]_D^{20}$ : -21,95° (unverdünnt) (W., C.);  $[\alpha]_{586}^{20}$ : -28,3° (unverdünnt) (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1755). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -12° und +158,5° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C.; bei 12° und 20° ( $\lambda = 434$ —637  $m\mu$ ): F., M.

**Acetyl-[d(-)-hexahydromandelsäure]-methylester**  $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [d(-)-Hexahydromandelsäure]-methylester und Acetanhydrid in Pyridin bei 40° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1760). — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{0,5}$ : 87—88°.  $D^{20}$ : 1,072;  $[\alpha]_D^{20}$ : +11,6°;  $[\alpha]_{586}^{20}$ : +13,8°;  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +15,3°;  $[\alpha]_{534}^{20}$ : +21,1° (unverdünnt) (F., M., *B.* 58, 1755).

**Benzoyl-[d(-)-hexahydromandelsäure]-methylester**  $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [d(-)-Hexahydromandelsäure]-methylester und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1760). — Gelbliches dickes Öl.  $Kp_{0,5}$ : 127—128° (F., M., *B.* 58, 1760).  $D^{20}$ : 1,125;  $[\alpha]_D^{20}$ : -10,2°;  $[\alpha]_{586}^{20}$ : -14,0°;  $[\alpha]_{546}^{20}$ : -17,1°;  $[\alpha]_{534}^{20}$ : -38,5° (unverdünnt) (F., M., *B.* 58, 1755).

**Hydrocinnamoyl-[d(-)-hexahydromandelsäure]-methylester**  $C_{18}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Benzoylderivat (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1760). — Gelbliches Öl.  $Kp_{0,5}$ : 161—162° (F., M., *B.* 58, 1760).  $D^{20}$ : 1,090;  $[\alpha]_D^{20}$ : +8,0°;  $[\alpha]_{586}^{20}$ : +9,4°;  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +10,2°;  $[\alpha]_{534}^{20}$ : +13,8° (unverdünnt) (F., M., *B.* 58, 1755).

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-äthylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von d(-)-Hexahydromandelsäure mit alkoh. Schwefelsäure auf 60—65° (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2641). — Nach Äpfeln riechende Nadeln (W., C., *Soc.* 125, 2645). F: 43,1° (korr.);  $Kp_{20}$ : 133° (W., C., *Soc.* 125, 2641).  $D$ ; zwischen 39,3° (1,0160) und 167,3° (0,9048): W., C.  $[\alpha]_D^{20}$ : -13,34° (unterkühlt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 26,5° und 152,1° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C., *Soc.* 125, 2641; vgl. a. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 426 T; *C.* 1928 I, 1748.

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-propylester**  $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . *B.* Analog dem Methylester (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2642). — Riecht nach Äpfeln (W., C., *Soc.* 125, 2645). F: 4,6°;  $Kp_5$ : 130° (W., C., *Soc.* 125, 2642).  $D$ ; zwischen 0° (1,0334 [unterkühlt]) und 152,2° (0,9015): W., C.  $[\alpha]_D^{20}$ : -8,22° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 2,5° und 146,4° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C., *Soc.* 125, 2642.

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-butylester**  $C_{12}H_{22}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von d(-)-Hexahydromandelsäure mit Butylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 70—75° (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2642). — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit (W., C., *Soc.* 125, 2645). F: -0,7°;  $Kp_{11}$ : 147° (W., C., *Soc.* 125, 2642).  $D$ ; zwischen -8,0° (1,0213 [unterkühlt]) und +147,0° (0,8956): W., C., *Soc.* 125, 2643.  $[\alpha]_D^{20}$ : -7,94° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -6,5° und +152° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C., *Soc.* 125, 2643; vgl. a. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 426 T; *C.* 1928 I, 1748.

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-n-hexylester**  $C_{14}H_{26}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2643). — Flüssigkeit. F: -1,5°.  $Kp_5$ : 160,5°.  $D$ ; zwischen -12° (1,0091 [unterkühlt]) und +154,6° (0,8704): W., C.  $[\alpha]_D^{20}$ : -4,15° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -6,5° und +147,2° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C., *Soc.* 125, 2644.

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-n-octylester**  $C_{16}H_{30}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2644). — F: 7,8°.  $Kp_5$ : 184°.  $D$ ; zwischen -9,6° (0,9861 [unterkühlt]) und +203,1° (0,8240): W., C.  $[\alpha]_D^{20}$ : -3,08° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -7,6° und +199,3° ( $\lambda = 435,9$ —670,8  $m\mu$ ): W., C.; vgl. a. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 426 T; *C.* 1928 I, 1748.

**[d(-)-Hexahydromandelsäure]-amid**  $C_6H_{15}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* In geringer Menge bei 3-tägigem Aufbewahren von [d(-)-Hexahydromandelsäure]-methylester mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei 20° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1760). — Kristalle (aus Wasser). F: 158° (F., BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 199; F., M.). Ziemlich schwer löslich in Äther (F., M.).  $[\alpha]_{586}^{20}$ : +54,3° (absol. Alkohol;  $p = 5$ ) (F., M., *B.* 58, 1755);  $[\alpha]_{534}^{20}$ : +47,4° (Alkohol;  $p = 9,5$ ), +41,2° (20%iger Alkohol;  $p = 0,1$ ) (F., B., S.). Rotationsdispersion in absol. Alkohol bei 18° ( $\lambda = 434$ —637  $m\mu$ ): F., M., *B.* 58, 1755.

b) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy-cyclohexylessigsäure, l(+)-Hexahydromandelsäure**  $C_6H_{14}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. die bei Mandelsäure (S. 113) zitierte Literatur. — *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Chinin in Wasser; das Salz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2638). — Prismen (aus Äther). F: 129,7° (korr.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +13,5° (absol. Alkohol;  $c = 12$ );  $[\alpha]_D^{20}$ : -7,8° (verd. Ammoniak;  $c = 7$ , berechnet auf freie Säure); Lösungen der Alkalisalze sind ebenfalls linksdrehend. — Chininsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 45°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -123,2° (absol. Alkohol;  $c = 4$ ).

**[l(+)-Hexahydromandelsäure]-methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von l(+)-Hexahydromandelsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure auf 65° bis 70° (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2640). — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit (W., C., *Soc.* 125, 2645).  $Kp_7$ : 110,4—110,9°.  $\alpha_D^{25}$ : +23,11° (unverdünnt;  $l = 1$  dm).

**[l(+)-Hexahydromandelsäure]-propylester**  $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von l(+)-Hexahydromandelsäure mit propylalkoholischer Salzsäure auf 65° (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2642). — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit (W., C., *Soc.* 125, 2645).  $Kp_7$ : 129,5—130°.  $\alpha_D^{25}$ : +8,40° (unverdünnt;  $l = 1$  dm).

**[l(+)-Hexahydromandelsäure]-n-amylolester**  $C_{12}H_{24}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von l(+)-Hexahydromandelsäure mit n-Amylalkohol und konz. Schwefelsäure (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2643). — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit; kristallisiert beim Abkühlen in Prismen (W., C., *Soc.* 125, 2643, 2645).  $F$ : -2,5°.  $Kp_{13}$ : 164,5°.  $D_4$  zwischen -8,0° (1,0135 [unterkühlt]) und 159,1° (0,8745): W., C.  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,43° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -5,3° und +156,5° ( $\lambda = 435,9$ —670,8 m $\mu$ ): W., C.

**[l(+)-Hexahydromandelsäure]-n-heptylester**  $C_{15}H_{28}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2644). —  $F$ : -7,1°.  $Kp_{13}$ : 182,5°.  $D_4$  zwischen -10,5° (0,9952 [unterkühlt]) und 165,5° (0,8563): W., C.  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,74° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 1,5° und 162,5° ( $\lambda = 435,9$ —670,8 m $\mu$ ): W., C. — Wird durch 2-stdg. Erhitzen auf 183° teilweise racemisiert.

**[l(+)-Hexahydromandelsäure]-n-nonylester**  $C_{17}H_{32}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2645). — Kristallisiert beim Abkühlen in Prismen.  $F$ : 5,4°.  $Kp_{18}$ : 193,3—194,5°.  $D_4$  zwischen -5,5° (0,9757) und +201,5° (0,8192): W., C.  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,04° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen -3,4° und +201,8° ( $\lambda = 435,9$ —670,8 m $\mu$ ): W., C.

c) **Inakt.  $\alpha$ -Oxy-cyclohexyllessigsäure, dl-Hexahydromandelsäure**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 5). *B.* Neben Hexahydrobenzaldehyd beim Behandeln von Trichlormethyl-cyclohexyl-carbinol mit verd. Alkalien (HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 50). Beim Schütteln der Natriumdisulfidverbindung des Hexahydrobenzaldehyds mit Kaliumcyanid-Lösung und Kochen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure (WOOD, COMLEY, *Soc.* 125, 2637). Durch Hydrierung von dl-Mandelsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in 3%iger Salzsäure bei 50—55° und 4 Atm. Druck (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197). —  $F$ : 134,7° (korr.) (W., C.), 134—135° (F., B., S.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol (W., C.); leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser (F., B., S.). — Löst sich mit Hilfe von Chinin und Morphin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (W., C., *Soc.* 125, 2638); Versuche zur Spaltung mit Strychnin und Brucin (W., C., *Soc.* 125, 2640).

**Methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von dl-Hexahydromandelsäure mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197). —  $Kp_{18}$ : 122—123°.

**Amid**  $C_8H_{15}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 6). *B.* Durch wiederholtes Einleiten von trockenem Ammoniak in dl-Hexahydromandelsäure-methylester bei 0° bis zur Sättigung (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 198).

5. **2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure**  $C_8H_{14}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH \quad \quad \quad CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CO_2H$  (H 8). *B.* Durch längeres Kochen von 2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (Syst. Nr. 1647) mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 58, 415). —  $F$ : 108—110°. —  $AgC_8H_{13}O_3$ .

**2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-cyanhydrin**  $C_8H_{13}ON = CH_2 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$  (E I 6). Gleichgewicht der Reaktion  $CH_2 \cdot C_6H_9O + HCN = CH_2 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LARWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548. — Liefert beim Behandeln mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure sehr geringe Mengen 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2844).

6. **3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure**  $C_8H_{14}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CO_2H$  (vgl. H 10). Präparat von Passerini. *B.* Durch längeres Kochen von 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid vom Schmelzpunkt 142—143° (Syst. Nr. 1647)<sup>1)</sup> mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 58, 416). — Kristallisiert schwer.  $F$ : 25—27°. —  $AgC_8H_{13}O_3$ .

<sup>1)</sup> Aus nicht näher definiertem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) hergestellt.

3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-cyanhydrin  $C_8H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$  (H 10). Gleichgewicht der Reaktion  $CH_3 \cdot C_6H_9O + HCN \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

7. 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot HC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CO_2H$ . Bei 80—81° schmelzende Form (E I 7)<sup>1)</sup>. B. Durch längeres Kochen von 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (Syst. Nr. 1647) mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 58, 417). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. —  $AgC_8H_{13}O_3$ .

4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-cyanhydrin  $C_8H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Reaktion  $CH_3 \cdot C_6H_9O + HCN \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

8. 4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot HC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$ .

Nitril, 4-Methyl-1-cyan-cyclohexanol-(2)  $C_8H_{13}ON = CH_3 \cdot HC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CN$ . B. Aus 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) und Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] 110, 112). —  $Kp_{15-20}$ : 142—147°. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 100° 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

9. Cyclopentanol-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(1),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclopentyl]-propionsäure  $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 12). Konnte von BARDHAN (*Soc.* 1928, 2603) nicht kristallinisch erhalten werden.

Äthylester  $C_{10}H_{18}O_5 = HO \cdot C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von Cyclopentanol mit  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (WALLACH, v. MARTIUS, *A.* 865 [1909], 272) oder in Gegenwart von Magnesium in Benzol (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2603). —  $Kp_{25}$ : 130—140° (B.). — Liefert bei der Einw. der berechneten Menge Phosphoroxchlorid in Benzol  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclopentenyl]-propionsäure-äthylester.

10. 1-Oxymethyl-cyclopentyllessigsäure  $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \right\rangle$ . B. Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2460) entsteht aus dem Silbersalz der Cyclopentan-diessigsäure-(1,1) beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902). —  $AgC_8H_{13}O_3$ .

## 6. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$ .

1. Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cycloheptylessigsäure  $C_9H_{16}O_3 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters (KON, MAY, *Soc.* 1927, 1554). — Öl. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure ca. 1 Tl. Cycloheptylidenessigsäure und ca. 3 Tle.  $\Delta^1$ -Cycloheptylessigsäure (KON, MAY; HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* 1929, 1437). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cycloheptylidenessigsäure als einziges Reaktionsprodukt (KON, MAY).

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_5 = HO \cdot C_7H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 13). Zur Bildung durch Kondensation von Suberon mit Bromessigester vgl. noch KON, MAY, *Soc.* 1927, 1554.

2. Cyclohexanol-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(1),  $\beta$ -[1-Oxy-cyclohexyl]-propionsäure  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2460) entsteht beim Erwärmen von Hexahydrobenzaldehyd mit Malonsäure, Diäthylamin und Alkohol auf dem Wasserbad; bei manchen Versuchen wurde an Stelle des Lactons  $\beta$ -Cyclohexyl-acrylsäure erhalten (SIRCAR, *Soc.* 1928, 57). — Silbersalz  $AgC_9H_{15}O_3$ . Spaltet leicht Wasser ab.

3. Cyclohexanol-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(1),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclohexyl]-propionsäure  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

<sup>1)</sup> Zwei weitere Formen vom Schmelzpunkt 130—132° und 115° s. H 11; vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 204 [1937], 77.

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 13; E I 8). Die Überführung in  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-propionsäure-äthylester (vgl. H 13) läßt sich auch durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid bewirken (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149).



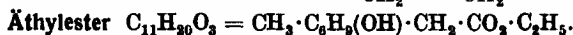
B. Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2460) entsteht aus dem Silbersalz der Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3983; SIRCAR, *Soc.* 1928, 902). — Silbersalz  $Ag_2C_9H_{16}O_3$ . Nadeln (aus Wasser) (W., K., R.; vgl. S.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser (W., K., R.).

5. **2-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-hexahydrobenzoesäure**  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{array} \right\rangle CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Methyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid mit Natrium in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, und Versäpfen des entstandenen Lactons (gelbliches, sellerieartig riechendes Öl, unlöslich in Sodälösung) durch Einw. von Alkalilauge (BERLINGOZZI, MAZZA, *G.* 56, 96). — Geht sehr leicht wieder in das Lacton über. — Silbersalz  $Ag_2C_9H_{16}O_3$ .

6. **1-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(2), 2-Oxy-2-methyl-cyclohexylessigsäure**  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man bewahrt 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-methylester oder -äthylester 2 Tage mit Bromwasserstoff-Eisessig auf, versetzt langsam unter Eiskühlung mit Zinkstaub, erwärmt anschließend einige Stunden auf dem Wasserbad, verseift mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und krystallisiert aus Petroläther um (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 65). — Krystalle (aus Petroläther). F: 107°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther. Löslich in Sodälösung. — Geht beim Erwärmen auf 80° allmählich, beim Aufbewahren mit verd. Schwefelsäure rasch in das entsprechende Lacton (Syst. Nr. 2460) über.

7. **1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2), 1-Oxy-2-methyl-cyclohexylessigsäure**  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 13; E I 8). F: 68°;  $Kp_{15}$ : 162—165° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 65). — Bei mehrtägigem Aufbewahren der Ester<sup>1)</sup> mit Bromwasserstoff-Eisessig, langsamem Versetzen mit Zinkstaub unter Eiskühlung und nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man je nach der Art der Aufarbeitung 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(2) (s. o.) oder das Lacton dieser Säure (Syst. Nr. 2460) und geringe Mengen 2-Methyl-cyclohexylessigsäure.

8. **1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-3-methyl-cyclohexylessigsäure**  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .



a) Optisch-aktive Form (H 14). B. Durch Kondensation von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink in Benzol (vgl. H 13 bei der Säure) (BECHERER, *Helv.* 8, 188); wird nach der Vorschrift von WALLACH, SALKIND (*A.* 314, 151) nur in geringer Menge erhalten (BE.). —  $Kp_{10}$ : 126—128° (BE.);  $Kp_{15}$ : 126—128° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2211). Ist entgegen älteren Angaben schwach rechtsdrehend;  $[\alpha]_D^{20} = +1,70$  (v. B., T.). — Liefert beim Kochen mit ca. 85%iger Ameisensäure 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure und deren Äthylester (BE.).

b) Inaktive Form. B. Analog der optisch-aktiven Form aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2211). —  $Kp_{15}$ : 126—128°.  $D_4^{20}$ : 1,004.

9. **Cyclopentanol-(1)-[ $\alpha$ -buttersäure]-(1),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclopentyl]-buttersäure**  $C_9H_{16}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). —  $Kp_{25}$ : 157° bis 160°.  $D_4^{20}$ : 1,0123.  $n_D^{20}$ : 1,4387. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclopentenyl]-buttersäure, wenig  $\alpha$ -Cyclopentyliden-buttersäure und andere Produkte (K., N., *Soc.* 1927, 1543). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclopentenyl]-buttersäureamid, wenig  $\alpha$ -Cyclopentyliden-buttersäureamid und ein

<sup>1)</sup> Aus dem Original geht nicht hervor, ob die Versuche mit dem Methylester (H 13) oder mit dem Äthylester (E I 8) ausgeführt wurden.

Amid vom Schmelzpunkt ca. 70° (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1548). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Methylzinkjodid erhält man  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -cyclopentenyl]-acetone (K., N., Soc. 1927, 1548). — Silbersalz  $AgC_9H_{15}O_3$  (K., N., Soc. 1927, 1543).

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_3 = HO \cdot C_2H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von Cyclopentanone mit  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester in Gegenwart von Magnesium, neben anderen Produkten (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1542). — Siedet unter 20—25 mm Druck bei 127° bis 137°.

10. **1- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-cyclopentyllessigsäure**  $C_9H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$$
 B. Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2460) entsteht bei der Reduktion von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Natrium in siedendem Alkohol (SIRCAR, Soc. 1928, 903). — Silbersalz  $AgC_9H_{15}O_2$ .

11. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Camphonolsäure**  
 $C_9H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} HO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$

Äthyläther des cis-Camphonolsäure-äthylesters  $C_{13}H_{24}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{array}$$
 B. Aus dem Azin des Äthylesters der rechtsdrehenden Camphonolsäure (Syst. Nr. 1284) beim Kochen mit Alkohol (NOYES, COSS, Am. Soc. 42, 1285, 1286). —  $K_p$ : 113—115°.

12. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_9H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ HO \cdot HC \quad CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$
 Linksdrehende trans-Form. B. Der Methyl ester entsteht neben den Methylestern der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(1) und der rechtsdrehenden cis-1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) und geringen Mengen des Methyl esters einer bei 132—133° schmelzenden Oxysäure sowie ungesättigten Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des d-cis-3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentanol-carbonsäure-(1)-methyl esters (Syst. Nr. 1884) in wäbr. Lösung bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Zusatz von etwas Salzsäure; man erhält die freie Säure durch Verseifung der bei 105—107° (5 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung (SKINNER, Am. Soc. 45, 1500, 1504, 1508). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 121—122°.  $K_p$ : 165°.  $[\alpha]_D^{25}$ : —10,3° (absol. Alkohol; c = 3). — Färbt sich beim Erhitzen auf 255° dunkel, bildet aber kein Lacton. Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Chromsäure und Permanganat-Lösung Camphoronsäure. Gibt mit Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff ein kristallines Hydrojodid, das beim Behandeln mit Natronlauge in eine rechtsdrehende ungesättigte Säure übergeht.

13. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_9H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH(OH) \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$
 B. Bildung des Methyl esters s. im vorangehenden Artikel; man erhält die freie Säure durch Verseifung des Methyl esters mit Natriumäthylat-Lösung (SKINNER, Am. Soc. 45, 1507). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 209—210°. Sublimiert unverändert bei 255°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure vom Schmelzpunkt 218°, die bei weiterer Oxydation mit Permanganat nicht in Camphoronsäure übergeht. — Calciumsalz. Krystalle.

Methyl ester  $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_5H_9(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 108—110°;  $D_4^{20}$ : 1,0711;  $[\alpha]_D^{25}$ : +29,9° (absol. Alkohol) (SKINNER, Am. Soc. 45, 1507).

14. **1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_9H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)(OH) \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$
 Rechtsdrehende cis-Form (E I 9). B. Bildung des Methyl esters s. o. bei der linksdrehenden trans-1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1); man erhält die freie Säure durch Verseifung des Methyl esters mit Natriumäthylat-Lösung (SKINNER, Am. Soc. 45, 1507). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°.  $K_p$ : 154°;  $K_p$ : 145°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +35,7° (absol. Alkohol; c = 6). —  $AgC_9H_{15}O_3$ .

Methyl ester  $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_5H_9(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 88—89° (SKINNER, Am. Soc. 45, 1507).



7. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_{18}O_3$ .

1. **Cyclohexanol-(1)-[ $\alpha$ -buttersäure]-(1),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclohexyl]-buttersäure, 1-Oxy- $\alpha$ -äthyl-cyclohexylelessigsäure  $C_{10}H_{18}O_3 =$**

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1539) oder besser mit kalter 10%iger wäßriger Kalilauge (KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2150). — Viscoses Öl. Als Siedepunkte werden angegeben  $Kp_{24}$ : 164° (KA., L.) und  $Kp_{16}$ : 167—170° (KON, N.).  $D_4^{20}$ : 1,0010;  $n_D^{16}$ : 1,4680 (KON, N.). — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entstehen  $\alpha$ -Cyclohexyldenbuttersäure und andere Produkte (KON, N., *Soc.* 1927, 1540; KA., L.). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak  $\alpha$ -[1-Cyclohexenyl]-buttersäureamid und ein Amid vom Schmelzpunkt 108—109° (KON, N., *Soc.* 1927, 1548). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Methylzinkjodid erhält man  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -[1-Cyclohexenyl]-aceton und beträchtliche Mengen eines ungesättigten Esters (KON, N.). —  $AgC_{10}H_{17}O_3$  (K., N., *Soc.* 1927, 1540).

Äthylester  $C_{12}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 18). Der beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat (vgl. H 18) entstehende Ester, der auch bei der Destillation mit Phosphoroxychlorid erhalten wird, ist der Äthylester der  $\alpha$ -[1-Cyclohexenyl]-buttersäure (E II 9, 41) (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1540).

2. **Cyclohexanol-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclohexyl]-isobuttersäure  $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .**

Äthylester  $C_{12}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 18; E I 11). Gibt beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff-Eisessig, Zufügen von Zinkstaub in der Kälte, Erwärmen auf dem Wasserbad, Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, Ansäuern des Reaktionsgemisches in der Kälte und Destillieren unter vermindertem Druck das Lacton der Cyclohexanol-(2)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1) (Syst. Nr. 2460) und geringere Mengen  $\alpha$ -Cyclohexyl-isobuttersäure (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 62).

3. **Cyclohexanol-(2)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1),  $\alpha$ -[2-Oxy-cyclohexyl]-isobuttersäure  $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .** Bildung des Lactons s. im vorangehenden Artikel. — Die durch Auflösen des Lactons in warmer Natronlauge und Ansäuern in der Kälte erhaltene Säure ist ölig und geht beim Aufbewahren wieder in das Lacton über (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 64).

4. **2-[ $\alpha$ -Oxy-propyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[ $\alpha$ -Oxy-propyl]-hexahydrobenzoesäure  $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CO}_2\text{H)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{---} \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ .** B. Das Lacton (3-Äthyl-hexahydrophthalid; Syst. Nr. 2460) entsteht bei der Reduktion von 3-Äthyl-5,6-dihydro-phthalid mit Natrium in siedendem Alkohol (BERLINGOZZI, G. 57, 254). —  $AgC_{10}H_{17}O_3$ .

5. **2-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-hexahydrobenzoesäure  $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CO}_2\text{H)} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .** B. Das Lacton (3,3-Dimethyl-hexahydrophthalid; Syst. Nr. 2460) entsteht neben 1,1,3,3-Tetramethyl-hexahydrophthalan bei der Umsetzung von Hexahydrophthalsäure-diäthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther bei gelindem Sieden (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, H. 161, 76). — Geht rasch wieder in das Lacton über. —  $AgC_{10}H_{17}O_3$ .

6. **1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(3),  $\alpha$ -[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-propionsäure  $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .** Optisch-aktive Form (E I 11). B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Natrium auf den Äthylester (s. u.) in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* 8, 192). —  $Kp_{12}$ : 175°.

Äthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_9(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Präparat von Wallach, Evans (H 18). Intensiv nach Krauseminze riechendes Öl.  $Kp_{12}$ : 128—129° (BECHERER, *Helv.* 8, 191). — Liefert beim Kochen mit technischer Ameisensäure  $\alpha$ -[3-Methyl-cyclohexylden]-propionsäure und andere Produkte. Bei der Einw. von Natrium in siedendem Alkohol entsteht hauptsächlich  $\alpha$ -[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-propionsäure.

7. **1-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-cyclohexylelessigsäure  $C_{10}H_{18}O_3 =$**   
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ . B. Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2460) entsteht bei der Reduktion von Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)-anhydrid mit Natrium in siedendem Alkohol (SIRCAR, *Soc.* 1928, 903). —  $AgC_{10}H_{17}O_3$ .

8. **1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2.2.3-trimethyl-hexahydrobenzoesäure**  $C_{10}H_{18}O_3 = HO \cdot HC \left\langle \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2 \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$ .

Rechtsdrehende *trans*-Form (OH und  $CO_2H$  in *trans*-Stellung). Diese Konstitution kommt der von MANASSE, SAMUEL (B. 35, 3833) als 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-essigsäure-(2)(?) (H 24), von GIBSON, SIMONSEN (Soc. 127, 1295, 1302) als 1.1.5-Trimethyl-cyclohexanol-(6)-carbonsäure-(2) angesehenen Verbindung zu (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 81; BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, B. 60, 1803, 1807). — B. Durch Einw. von Natriumamalgam auf eine wäbr. Lösung von rechtsdrehender 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) unter Durchleiten von Kohlendioxyd (M., SA.; B.-S., Z., K., B. 60, 1807). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Benzol). Schmilzt wasserfrei bei 133—134° (M., SA.; B.-S., Z., K.).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +43,6° (Alkohol; c = 1) (G., Sr., Soc. 127, 1302). Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit roter, bald in Violett übergehender Farbe (M., SA.). — Liefert mit Acetanhydrid bei nicht zu langem Erhitzen auf 140—150° 5-Acetoxy-1.1.6-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2), bei längerem Erhitzen auch das Anhydrid dieser Säure(?) (s. u.) (B.-S., Z., K.).

5 - Acetoxy - 1.1.6 - trimethyl - cyclohexan - carbonsäure - (2)  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Gibt von 78° an Wasser ab; F: 85—87° (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, B. 60, 1807).

Methylester der rechtsdrehenden *trans*-1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)  $C_{11}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Öl.  $Kp_{12}$ : 150—152° (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 127, 1302). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther, zuletzt in der Wärme, und Kochen der in Sodalösung unlöslichen Anteile des Reaktionsgemisches mit Diäthylanilin den Methylester der 1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-carbonsäure-(6) (E II 9, 43); aus den in Sodalösung löslichen Anteilen erhält man beim Ansäuern und Behandeln mit verd. Ammoniak Spuren des festen Methylesters der 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1284) und ölige Produkte (G., S.; vgl. BHAGVAT, S., Soc. 1927, 80).

Anhydrid der 5-Acetoxy-1.1.6-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)(?)  $C_{24}H_{38}O_7 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO]_2O(?)$ . B. s. o. im Artikel 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2). — Nadeln (aus Benzol). F: 115—116° (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, B. 60, 1807). — Gibt beim Erwärmen mit Alkalien Salze der 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2).

9. **1-Methyl-1-isopropyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3), Oxy-methyl-**

**camphenilolsäure**  $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von inakt. Brommethylcamphenilolsäure (E II 9, 16) mit Wasser unter Zugabe von frisch gefälltem Calciumcarbonat (NAMETKIN, BRJUSSOVA, A. 459, 169; Ж. 60, 265). — Wurde nicht rein erhalten. Teilweise krystallisierendes Öl. — Liefert bei der Einw. von Bleidioxyd und Schwefelsäure 1-Methyl-1-isopropyl-cyclopentanon-(3). — Calciumsalz  $Ca(C_{10}H_{17}O_3)_2 + 18H_2O(?)$ . Krystalle (aus Wasser).

10. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-essigsäure-(2)(?), 3-Oxy-1.2.2-tri-**

**methyl-cyclopentylessigsäure(?)**  $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdots CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ HO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H(?)$  (H 24). Wird von BHAGVAT, SIMONSEN (Soc. 1927, 81) und BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE (B. 60, 1803, 1807) als rechtsdrehende *trans*-1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) (s. o.) erkannt.

11. **1.1-Dimethyl-4-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclobutan-essigsäure-(2), 2.2-Dimethyl-3-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclobutylessigsäure, Pinolsäure**  $C_{10}H_{18}O_3 =$

$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Inaktive Form (H 25). B. Die Bildung durch Erhitzen von inaktiver fester Pinonsäure mit alkoh. Kalilauge (H 25) ergibt nur ca. 50% Ausbeute und ist nicht immer reproduzierbar (RUZICKA, TREBLER, Helv. 3, 769). Durch Reduktion von inaktiver fester Pinonsäure mit Natrium und Alkohol; Isolierung erfolgt durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung und Äthyljodid auf 120° im Rohr und Kochen des erhaltenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (R., T., Helv. 3, 771). Vgl. a. Bildung des Äthylesters, s. u.

Äthylester  $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In quantitativer Ausbeute bei der Hydrierung von inakt. Pinonsäureäthylester in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RUZICKA, TREBLER, Helv. 3, 770). — Dünflüssiges Öl.  $Kp_{0,1-0,3}$ : ca. 100° (R., T., Helv. 3, 770, 771). — Bei der Einw. von  $PCl_5$  in Äther erhält man (nicht näher beschriebenen) Pinocampfolensäure-äthylester(?) und geringere Mengen (nicht isolierten) 2.2-Dimethyl-3-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-cyclobutylessigsäure-äthylester (R., T., Helv. 3, 763, 771).



3. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-cyclohexylessigsäure, [3-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure, Menthol-essigsäure-(3)**  $C_{14}H_{24}O_3 =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} C(OH)(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3.$

Äthylester  $C_{14}H_{26}O_3 = (C_2H_5)(CH_3)C_2H_5(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 27). Gibt bei 2-tägigem Aufbewahren mit Bromwasserstoff-Eisessig, langsamem Zusatz von Zinkstaub in der Kälte und nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbad, Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, Ansäuern und Destillieren unter vermindertem Druck das Lacton der [4-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure (Syst. Nr. 2460) und geringe Mengen Menthylessigsäure (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 70).

4. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(3), 2-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-cyclohexylessigsäure, [4-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure, p-Menthanol-(4)-essigsäure-(3)**  $C_{14}H_{22}O_3 =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot C(OH) \left\langle \begin{array}{c} CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3.$  Bildung des Lactons s. im vorangehenden Artikel. — Die freie Säure ist ölig (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 71).

5. **1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-propyl]-cyclopentan-carbonsäure-(5)**  
 $C_{12}H_{22}O_3 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{ — } CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5.$

Nitril, 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-propyl]-5-cyan-cyclopentan  $C_{12}H_{21}ON = NC \cdot C_5H_9(CH_3)_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von α-Camphernitrilsäure-methylester (E II 9, 537) mit 4 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 183, 66; A. ch. [10] 8, 41, 43, 58). — Nadeln (aus Ligroin + Äther). F: 79—80°. Kp<sub>10</sub>: 185—187°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +63,9° (absol. Alkohol; c = 2). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Phenylisocyanat ölige Produkte.

2-Nitro-benzoyl-derivat des Nitrils  $C_{19}H_{21}O_4N_2 = NC \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 112—113° (SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 183, 66; A. ch. [10] 8, 61).

6. **β-Oxy-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure**  $C_{12}H_{22}O_3 =$   
 $CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_3 \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$  B. Durch Erwärmen des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 288). — Blättchen (aus Petroläther). F: 79,5—80°. Kp<sub>10</sub>: 191—193°. — Zersetzt sich von 140° an; gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich; scheidet sich aus heißen Lösungen gallertartig aus.

Äthylester  $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)_4C_5H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von rechtsdrehendem 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) (E II 7, 45) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 287). — Gelbliches Öl. Kp<sub>730</sub>: 264°; Kp<sub>10</sub>: 151—152°. — Liefert beim Behandeln mit Phosphortribromid unter Kühlung β-Brom-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester. Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge die freie Säure. Bei 48-stdg. Kochen mit Acetanhydrid entsteht das Acetylderivat (s. u.).

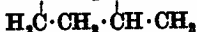
β-Acetoxy-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{26}O_4 =$   
 $(CH_3)_4C_5H_9 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Dickes Öl. Kp<sub>13</sub>: 165—167° (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 288). — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure.

7. **1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(5)**  
 $C_{12}H_{22}O_3 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{ — } CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH.$

Nitril, 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentan  $C_{12}H_{21}ON = NC \cdot C_5H_9(CH_3)_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von α-Camphernitrilsäure-o-tolyester oder besser von α-Camphernitrilsäure-methylester (E II 9, 537) mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 180, 1622; S.-L., A. ch. [10] 8, 8, 10). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 93—94°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +78,3° (absol. Alkohol; c = 5). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Das Phenylurethan  $C_{19}H_{23}O_2N_2$  schmilzt bei 169—170° (Quecksilberbad).

**10. Oxy-carbonsäuren C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>.**

**1-Methyl-4-Isopropyl-cyclohexanol-(2)-[α-propionsäure]-(2)-äthylester, p-Menthanol-(2)-[α-propionsäure]-(2)-äthylester, Carvomenthol-[α-propionsäure]-(2)-äthylester** C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·HC·CH<sub>2</sub>·C(OH)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen



von Tetrahydrocarvon mit α-Brom-propionsäureäthylester und Zink in Benzol auf dem Wasserbad (BECHERER, *Helv.* 8, 194). — Kp<sub>12</sub>: 155—156°. — Gibt beim Erwärmen mit sirupöser Phosphorsäure α-[Menthyliden-(2)]-propionsäure-äthylester (?) (E II 9, 55).

**11. Oxy-carbonsäuren C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>.**

**8-Cyclohexyl-octanol-(8)-carbonsäure-(1), 8-Oxy-8-cyclohexyl-octan-carbonsäure-(1), θ-Oxy-θ-cyclohexyl-pelargonsäure, θ-Oxy-θ-cyclohexyl-n-nonylsäure** C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifung des Methyl-esters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 78—79°.

**Methylester** C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Azelinaldehydsäure-methylester und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther bei —5° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — Kp<sub>5</sub>: 186—192°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphortribromid, Kochen mit alkoh. Kalilauge und Hydrieren bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck 8-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(1).

**12. Oxy-carbonsäuren C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>.**

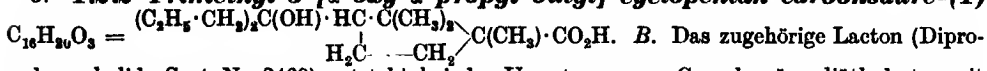
**1. 9-Cyclohexyl-nonanol-(9)-carbonsäure-(1), 9-Oxy-9-cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-ι-cyclohexyl-caprinsäure, ι-Oxy-ι-cyclohexyl-n-decylsäure** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifung des Methyl-esters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — Krystalle (aus Aceton). F: 63—64°.

**Methylester** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Sebacialdehydsäure-methylester und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther bei —5° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — Kp<sub>4</sub>: 191—195°.

**2. 10-Cyclopentyl-decanol-(9)-carbonsäure-(1), 9-Oxy-10-cyclopentyl-decan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-κ-cyclopentyl-undecylsäure** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifung des Methyl-esters mit alkoh. Kalilauge (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). — Krystalle (aus Aceton). F: 60—60,5° (korr.).

**Methylester** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* In geringer Menge aus Sebacialdehydsäure-methylester und Cyclopentylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1087). — Kp<sub>3</sub>: 175—180°.

**3. 1.2.2-Trimethyl-3-[α-oxy-α-propyl-butyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)**



*B.* Das zugehörige Lacton (Dipropylcampholid; Syst. Nr. 2460) entsteht bei der Umsetzung von Camphersäurediäthylester mit Propylmagnesiumbromid in Äther (LEBOIDE, *A. ch.* [9] 16, 406). — Kupfersalz Cu(C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Blauer Niederschlag. Löslich in Benzol.

**13. Oxy-carbonsäuren C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>.**

**10-Cyclohexyl-decanol-(8)-carbonsäure-(1), 8-Oxy-10-cyclohexyl-decan-carbonsäure-(1), θ-Oxy-κ-cyclohexyl-undecylsäure** C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifen des Methyl-esters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1091). — Krystalle (aus Aceton). F: 76—77°.

**Methylester** C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Azelinaldehydsäure-methylester und Hexahydro-β-phenäthylmagnesiumbromid in Äther bei —5° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1091). — F: 35—36° (aus Petroläther umgelöst). Kp<sub>4</sub>: 192—198°.

**14. Oxy-carbonsäuren C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>.**

**1. 11-Cyclohexyl-undecanol-(9)-carbonsäure-(1), 9-Oxy-11-cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-λ-cyclohexyl-laurinsäure** C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch Verseifung des Methyl-esters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — Nicht rein erhalten. F: 58—59°.

Methylester  $C_{19}H_{36}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Sebacin-aldehydsäure-methylester und Hexahydro- $\beta$ -phenäthylmagnesiumbromid in Äther bei  $-5^\circ$  (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). —  $Kp_4$ : 214—218°.

2. 12-Cyclopentyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1), 12-Oxy-12-cyclopentyl-dodecan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -Oxy- $\omega$ -cyclopentyl-tridecylsäure  $C_{18}H_{34}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1087). — F: 70,5—71° (korr.) (aus Aceton umgelöst).

Methylester  $C_{18}H_{34}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von  $\omega$ -Oxo-tridecylsäure-methylester (Brassylaldehydsäure-methylester, E II 8, 454) mit Cyclopentylmagnesiumbromid in Äther bei  $0^\circ$  bis  $-5^\circ$  (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1086). — Krystalle (aus Petroläther). F: 29—29,5° (korr.).  $Kp_4$ : 205—210°.

### 15. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{36}O_3$ .

12-Cyclohexyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1), 12-Oxy-12-cyclohexyl-dodecan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -Oxy- $\omega$ -cyclohexyl-tridecylsäure  $C_{19}H_{36}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylesters mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092). — Krystalle (aus Aceton). F: 72—73°.

Methylester  $C_{20}H_{38}O_3 = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -Oxo-tridecylsäure-methylester (Brassylaldehydsäure-methylester; E II 8, 454) und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther bei  $-5^\circ$  (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092). — Erstarrt nicht bei  $0^\circ$ .  $Kp_4$ : 212—217°.

### 16. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{46}O_3$ .

2-Heptadecyl-cyclohexanol-(6)-carbonsäure-(1)-methylester, Dekahydropelandjäusäure-methylester  $C_{25}H_{48}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . B. Durch Hydrierung von Pelandjäusäure-methylester (Syst. Nr. 1087) in Gegenwart von Platinoxid erst in Eisessig, dann in Essigester (VAN ROMBURGH, VAN VEEN, *Pr. Akad. Amsterdam* 82, 695; *C.* 1929 II, 2784; vgl. BACKER, HAACK, *R.* 60 [1941], 680). — Erweicht bei  $60^\circ$  und schmilzt bei  $65^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,8848;  $n_{20}^{27,58}$ : 1,4472 (VAN R., VAN V.).

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$ .

1. Cyclohexen-(1)-ol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure  $C_7H_{10}O_3 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(OH) \\ CH_2 \quad \quad CH_2 \end{array} \right\rangle C \cdot CO_2H$ .

2-Äthoxy-1-cyan-cyclohexen-(1), 2-Äthoxy- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzonnitril  $C_9H_{12}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_9 \cdot CN$ . B. Neben 1-Äthyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) beim Kochen des Natriumsalzes von 1-Cyan-cyclohexanon-(2) mit Äthyljodid oder besser -bromid in Alkohol (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, *A.* 441, 84, 87; v. AU., *B.* 61, 411, 415). — Öl.  $Kp_{16}$ : 133—135°;  $Kp_{24}$ : 142—145° (v. AU., B., F.).  $D_4^{15,3}$ : 1,0270.  $n_D^{15,3}$ : 1,4940;  $n_D^{20,56}$ : 1,4974;  $n_D^{15,3}$ : 1,5070;  $n_D^{15,3}$ : 1,5161.

2-Propyloxy-1-cyan-cyclohexen-(1), 2-Propyloxy- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzonnitril  $C_{10}H_{14}ON = C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_9 \cdot CN$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, *A.* 441, 87; v. AU., *B.* 61, 411, 416). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 137—139° (v. AU., B., F.).  $D_4^{15,3}$ : 0,9897.  $n_D^{15,3}$ : 1,4868;  $n_D^{20,56}$ : 1,4905;  $n_D^{15,3}$ : 1,4996.

2. 2-Methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)  $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_5H_9(OH) \cdot CO_2H$ .

Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)  $C_7H_5O_5Cl_5 = CH_3 \cdot C_5Cl_9(OH) \cdot CO_2H$ .

Verbindung  $C_7H_5O_5Cl_5$  vom Schmelzpunkt  $175^\circ$  (H 29). B. Bei der Zersetzung der Verbindung  $C_7H_5O_5N_3Cl_5$  aus 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol (E II 6, 859) durch Schmelzen, durch Kochen mit Wasser oder Eisessig oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* 435, 168). — F:  $175^\circ$ .

3. **3-Methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_5H_8(OH) \cdot CO_2H$ .

**Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_5O_3Cl_5 = CH_3 \cdot C_5Cl_4(OH) \cdot CO_2H$ .

Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3Cl_5$  vom Schmelzpunkt  $182^\circ$  (H 30). B. Bildet sich analog der vorangehenden Verbindung bei der Zersetzung der Verbindung  $C_7H_7O_3N_2Cl_5$  aus 2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-toluol (E II 6, 867) (ZINCKE, A. 485, 167). — F:  $182^\circ$ .

2. **Oxy-carbonsäuren**  $C_8H_{12}O_3$ .

1. **Cyclohexen-(1)-ol-(5 oder 3)-essigsäure-(1), 5 (oder 3)-Oxy- $\Delta^1$ -cyclohexenylessigsäure**  $C_8H_{12}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH(OH)---CH}_2 \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder

$H_2C \begin{array}{l} \text{CH(OH)---CH} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**5 (oder 3)-Isoamyloxy- $\Delta^1$ -cyclohexenylessigsäure**  $C_{13}H_{22}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Behandeln des Äthylesters mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, A. 462, 292). — Dickes Öl.  $Kp_{11}$ : ca.  $190^\circ$ .

**5 (oder 3)-Isoamyloxy- $\Delta^1$ -cyclohexenylessigsäure-äthylester**  $C_{15}H_{26}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 1-Oxy-3-isoamyloxy-cyclohexenylessigsäure-äthylester mit 2 Th. Kaliumdisulfat auf  $150^\circ$  (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, A. 462, 291). — Ziemlich dickes Öl.  $Kp_{12}$ : ca.  $170^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9740.  $n_D^{20}$ : 1,4670. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 5 (oder 3)-Isoamyloxy-1-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-cyclohexen-(1), geringere Mengen der freien Säure (s. o.) und andere Produkte.

2. **2-Oxymethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 2-Oxymethyl- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure**  $C_8H_{12}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CO_2H$ . B. Das entsprechende

Lacton (4.5.6.7-Tetrahydro-phthalid; Syst. Nr. 2461) entsteht beim Leiten von  $\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäureanhydrid und Wasserstoff über Nickel bei  $220\text{--}240^\circ$ ; man erhält die freie Säure beim Erwärmen von 4.5.6.7-Tetrahydro-phthalid mit 10%iger Natronlauge und Ansäuern (MAZZA, CREMONA, G. 57, 320, 321). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F:  $85^\circ$ . — Geht beim Aufbewahren in einigen Tagen wieder leicht in 4.5.6.7-Tetrahydro-phthalid über. — Silbersalz  $AgC_8H_{11}O_3$ .

3. **2-Oxymethyl-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), 2-Oxymethyl- $\Delta^6$ -tetrahydrobenzoesäure**  $C_8H_{12}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \end{array} > C \cdot CO_2H$ . B. Das entsprechende

Lacton ( $\Delta^7$ -Tetrahydrophthalid; Syst. Nr. 2461) entsteht beim Leiten von  $\Delta^2$ -Tetrahydro-phthalsäureanhydrid und Wasserstoff über Nickel bei  $220\text{--}240^\circ$ ; man erhält die freie Säure durch Auflösen von  $\Delta^7$ -Tetrahydrophthalid in 20%iger Kalilauge und Ansäuern mit Schwefelsäure unter Eiskühlung (MAZZA, DI MASE, G. 57, 307). — Krystalle (aus Petroläther). F:  $79^\circ$  bis  $80^\circ$ . — Geht besonders in der Wärme und in Gegenwart von Acetylchlorid leicht wieder in  $\Delta^7$ -Tetrahydrophthalid über. — Silbersalz  $AgC_8H_{11}O_3$ .

3. **Oxy-carbonsäuren**  $C_9H_{14}O_3$ .

2-**[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), 2-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]- $\Delta^6$ -tetrahydrobenzoesäure**  $C_9H_{14}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2H \end{array}$ . B. Das entsprechende

Lacton (3-Methyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid; Syst. Nr. 2461) entsteht bei der Umsetzung von  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit Methylmagnesiumjodid in Äther; man erhält die freie Säure durch Erwärmen von 3-Methyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid mit 25%iger Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (BERLINGOZZI, MAZZA, G. 56, 93, 94). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren, wieder in 3-Methyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid über. — Silbersalz  $AgC_9H_{13}O_3$ .

4. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{10}H_{16}O_3$ .

1. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(6), 4-Oxy-2.2.3-trimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydrobenzoesäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = HO \cdot C \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2), Syst. Nr. 1284.

**3-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(6), 4-Acetoxy-2.2.3-trimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydrobenzoesäure**  $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_3 \cdot CO \cdot H$ . Linksdrehende Form. *B.* Durch kurzes Erhitzen von [d-Campher]-chinon mit Acetanhydrid und frisch geschmolzenem Zinkchlorid (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 88). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 109—111°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —66,3° (Chloroform;  $c = 5$ ). — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung. Reagiert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit 15%iger Natronlauge rechtsdrehende 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1284).

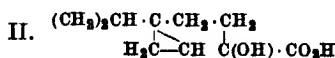
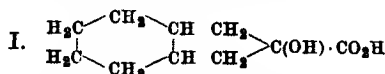
**2. 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-[oxyessigsäure]-(5), [2.2.3-Trimethyl- $\Delta^3$ -cyclopentenyl]-glykolsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -campholensäure**  $C_{10}H_{14}O_3 =$

$$\begin{array}{c} HC-CH_3 \\ | \\ CH_2-C(CH_3)_2 \\ | \\ CH-CH(OH)-CO_2H \end{array}$$
 *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -campholensäure-äthylester oder -methyl ester (E II 9, 44) mit 10%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (BURGESS, *Soc.* 125, 2378, 2379). — Tafeln (aus Ligroin). *F.*: 103°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : —50° (Chloroform;  $c = 0,7$ ). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, schwer in kaltem Benzol und Ligroin und in Wasser. — Kupfersalz. Blaßblau. *F.*: 197—198° (Zers.). Unlöslich in Chloroform.

**3. 2-Oxy-oktahydroindolen-carbonsäure-(2), Hydrindanol-(2)-carbonsäure-(2)**  $C_{10}H_{16}O_3$ , Formel I. Über die Konfiguration der beiden im Folgenden beschriebenen Formen und ihre eventuelle Identität läßt sich nichts Sicheres aussagen.

a) Form vom Schmelzpunkt 128—129°. *B.* Neben einer bei ca. 102—106° schmelzenden, isomeren Verbindung bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von niedrigerschmelzendem 2.3-Dioxo-dekalin (E II 7, 552) mit 4 Tln. Kalilauge (1 : 2) im Autoklaven auf 120—130° (WALLACH, *A.* 487, 167). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 128—129° (W.). — Liefert beim Erwärmen mit Bleidioxid in verd. Schwefelsäure dl-trans- $\beta$ -Hydrindanon (E II 7, 68). — Ammoniumsalz. Ziemlich schwer löslich in wäbr. Aceton.

b) Form vom Schmelzpunkt 134°. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (dargestellt aus dl-trans- $\beta$ -Hydrindanon) (KANDIAH, *Soc.* 1981, 941). Neben der bei 168° schmelzenden Form des Dekalindiols-(2.3) bei 4-stdg. Kochen von 3-Chlor-trans- $\beta$ -dekalon mit 40%iger Natronlauge (LEHMANN, KRÄTSCHHELL, *B.* 68 [1935], 361). Aus 3.3-Dichlor-trans- $\beta$ -dekalon beim Kochen mit 5%iger Sodalösung (L., KR.). Aus höherschmelzendem 2.3-Dioxo-dekalin (E II 7, 552) beim Kochen mit 1n-Natronlauge (GANAPATHI, *J. indian chem. Soc.* 15, 407; *C.* 1939 I, 2762). — Krystalle (aus Wasser, Äther oder Petroläther). Enthält nach LEHMANN, KRÄTSCHHELL  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser. *F.*: 133—134° (G.), 134° (K.; L., KR.).



**4. 1-Isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4)-carbonsäure-(4), Sabinensäure**  $C_{10}H_{16}O_3$ , Formel II. Inaktive Form<sup>1)</sup>. *B.* Durch Oxydation von dl-Sabinen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (PENFOLD, SIMONSEN, *J. pr. Soc. N. S. Wales* 59, 146; *C.* 1927 II, 752). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei ca. 58°, wasserfrei bei 84—85°. In Wasser und Alkalien leichter löslich als die optisch-aktive Form. — Natriumsalz. Nadeln.

**5. 6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Nopinensäure**  $C_{10}H_{16}O_3$ , Formel III.

a) **Rechtsdrehende Nopinensäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_2)_2C_7H_8(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem  $\beta$ -Pinen (Nopinen) mit alkal. Permanganat-Lösung (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *J. pr.* [2] 120, 44, 45). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 126,5—127°. Höchste beobachtete Drehung:  $[\alpha]_D^{20}$ : +17° (Alkohol;  $c = 25$ ). — Liefert bei weiterer Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung linksdrehendes Nopinon.

b) **Linksdrehende Nopinensäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_2)_2C_7H_8(OH) \cdot CO_2H$  (H 32; E I 15). Zur Bildung durch Oxydation von linksdrehendem  $\beta$ -Pinen (Nopinen) mit Permanganat (H 32) vgl. BRUS, *C. r.* 179, 502; DUPONT, BRUS, *A. ch.* [9] 19, 191. —  $[\alpha]_D^{20}$ : —15,8° (Alkohol;  $c = 10$ ) (BR.)<sup>2)</sup>. Sehr leicht löslich in warmem Benzol (BR.).

<sup>1)</sup> Die H 31 beschriebenen Präparate sind aus rechtsdrehendem Sabinen dargestellt.

<sup>2)</sup> Durch diese Angabe dürfte der in der Literatur isoliert dastehende Wert  $[\alpha]_{578}^{20}$ : —28,7° (in Alkohol) der früheren Veröffentlichung von DUPONT, BRUS (*A. ch.* [9] 19, 192) überholt sein; auf Grund der Rotationsdispersion (TSCHUGAJEW, KIRPITSCHEW, *Bt.* [4] 18, 798) wäre für 578 m $\mu$  ein Wert von ca. —16,7° zu erwarten.

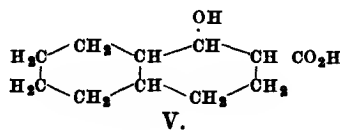
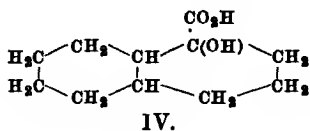
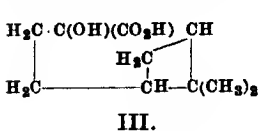


Methylester  $C_{11}H_{19}O_3 = (CH_3)_2C_7H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $K_{P15}$ : 136°;  $D_4^{15}$ : 1,0875;  $n_D^{15}$ : 1,4840;  $n_D^{15.5}$ : 1,4866;  $n_D^{15.7}$ : 1,4928;  $n_D^{15.9}$ : 1,4981 (ÖSTLING, *Finska Kemistsamf. Medd.* 1916, Nov.; C. 1921 I, 619).

### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ .

#### 1. 1-Oxy-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(1), Dekalol-(1)-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel IV.

Nitril, 1-Cyan-dekalol-(1)  $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{16}(OH) \cdot CN$ . trans- $\alpha$ -Dekalon-cyanhydrin. B. Aus trans- $\alpha$ -Dekalon und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von wenig konz. Kalilauge (HÜCKEL, WIEBKE, B. 59, 2840). — Krystalle (aus Petroläther). F: 82°. — Reagiert nicht mit Natrium-cyanessigester.



2. 1-Oxy-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2), Dekalol-(1)-carbonsäure-(2) (?)  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel V. Ein bei 167—168° schmelzendes Präparat entstand bei wochenlanger Einw. von Wasserstoff auf 1-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1290). Ein bei 198° schmelzendes Präparat (Krystalle aus Wasser) wurde neben anderen Produkten bei analoger Behandlung der Enolform des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters (Syst. Nr. 1296) und nachfolgender Verseifung erhalten (H., G.).

#### 3. 2-Oxy-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2), Dekalol-(2)-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel VI.

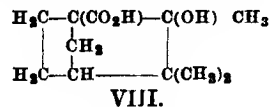
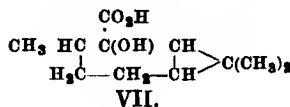
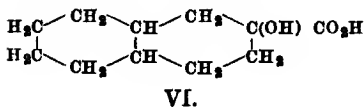
Nitril, 2-Cyan-dekalol-(2)  $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{16}(OH) \cdot CN$ .

a) cis- $\beta$ -Dekalon-cyanhydrin. B. Analog trans- $\alpha$ -Dekalon-cyanhydrin (s. o.) (HÜCKEL, WIEBKE, B. 59, 2843). — Krystalle (aus Äther). F: 81°. — Liefert bei Einw. von Natriumcyanessigester in absol. Alkohol und nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure cis-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) und geringe Mengen  $\beta$ -Dekalon.

b) trans- $\beta$ -Dekalon-cyanhydrin. B. Analog trans- $\alpha$ -Dekalon-cyanhydrin (s. o.) (HÜCKEL, WIEBKE, B. 59, 2843). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 108° (H., W.). — Liefert bei der Einw. von Natrium-cyanessigester in absol. Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° ein Gemisch aus höherschmelzender und niedriger-schmelzender trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) (H., W.; vgl. RAC, *Soc.* 1929, 1960).

#### 4. 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Caranol-(2)-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel VII.

Nitril, d-Caron-cyanhydrin  $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von d-Caron mit Blausäure in Alkohol und Erhitzen des Gemisches mit Kaliumcyanid-Lösung auf dem Wasserbad (MENON, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 10, 5; C. 1927 II, 1473). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge d-Caron und Ammoniak.

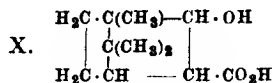
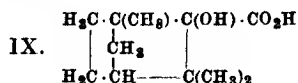
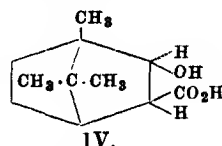
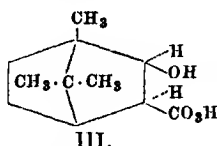
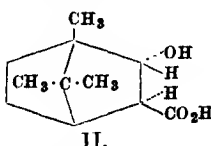
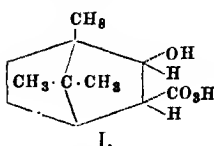


#### 5. 2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1), Camphenhydrat-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel VIII.

Nitril, 1-Cyan-camphenhydrat (?)  $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CN$ . Linksdrehende Form. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 488 [1930], 279, 296. — B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-Amino-2-cyan-camphan (erstes Ausgangsmaterial d-Campher) mit 2 Mol Natriumnitrit in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (HOUBEN, PFANKUCH, B. 60, 595; A. 488, 292). — Tafeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 159°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —32,2° (absol. Alkohol; c = 10); ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton und Alkohol, weniger in Äther, schwer in Wasser, Petroläther und kaltem Ligroin (H., Pf., B. 60, 596). — Gibt beim Behandeln mit einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung aus konz. Salzsäure und Äther 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 181—182° (E II 9, 52) (H., Pf., B. 60, 596; A. 488, 294).

6. **1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Fencholcarbonsäure, Fenchocarbonsäure**  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel IX.

Nitril, 2-Oxy-2-cyan-fenchon  $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CN$ . Eine von PASSERINI (G. 55, 566) als 2-Oxy-2-cyan-fenchon angesehene Verbindung  $C_{11}H_{17}ON$  (s. bei 2-Nitrosohydroxyl-amino-2-cyan-fenchon, Syst. Nr. 2221) hat nicht diese Konstitution (HOUBEN, PFANKUCH, A. 483 [1930], 280).

7. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(3), Camphanol-(2)-carbonsäure-(3), Borneol-carbonsäure-(3) und Isoborneol-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel X. Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) kann in vier diastereoisomeren Formen (I—IV) und deren optisch-aktiven und inaktiven Modifikationen auftreten.

Die Formeln I und II entsprechen dem Borneol (nach neuerer Auffassung; vgl. E II 6, 80), die Formel III und IV dem Isoborneol. Die Angaben von BREDT (*J. pr.* [2] 181 [1931], 142) und BÖSEKEN (*C.* 1933 I, 229) lassen keine eindeutige Zuordnung zu diesen Formeln zu.

a) **Rechtsdrehende Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 171°**, „aktive *trans*-Borneol-carbonsäure-(3)“  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2H$  (H 35 als *trans*-Borneolcarbonsäure bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 142; BÖSEKEN, *C.* 1933 I, 229. — Bei der Darstellung durch elektrolytische Reduktion von d-Camphocarbonsäure (H 35) ist kieselensäurefreies Kaliumcarbonat zu verwenden (vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 104, 11). — F: 171° (RUPE, A. 440, 227).  $[\alpha]_D^{20}$ : +45,0° (Alkohol; p = 10); Rotationsdispersion in Alkohol: R. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum d-Bornylen-carbonsäure-(3)-anhydrid (R., BRUN, *Helv.* 7, 548).

Äthylester  $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen der Säure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (RUPE, A. 440, 228). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt nach längerer Zeit zu einer amorphen Masse und schmilzt oberhalb 30° wieder.  $[\alpha]_D^{20}$ : +44,88° (unterkühlt); Rotationsdispersion der unterkühlten Substanz: R.

b) **Inakt. Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 144–145°**, „inakt. *trans*-Borneol-carbonsäure-(3)“  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 142. — B. Neben überwiegenden Mengen inakt. *cis*-Isoborneol-carbonsäure-(3) bei der elektrolytischen Reduktion von inakt. Camphocarbonsäure (B., *J. pr.* [2] 181, 132). — Krystalle (aus Wasser). F: 144–145°. — Gegen Permanganat-Lösung beständig.

c) **Optisch-aktive Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 101–102°**, „optisch-aktive *cis*-Isoborneol-carbonsäure-(3)“  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2H$ . Diese Konfiguration wird der H 35 als „*cis*-Borneolcarbonsäure“ bezeichneten Verbindung zugeschrieben (BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 142).

d) **Inakt. Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 129–130°**, „inakt. *cis*-Isoborneol-carbonsäure-(3)“  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 142. — B. Neben geringeren Mengen der „inakt. *trans*-Borneol-carbonsäure-(3)“ (s. o.) bei der elektrolytischen Reduktion von inaktiver Camphocarbonsäure (BR., *J. pr.* [2] 181, 132). — Krystalle (aus Essigester). F: 129–130°. — Wird durch Permanganat-Lösung momentan zu inaktiver Camphersäure oxydiert.

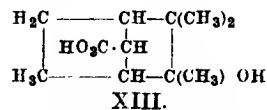
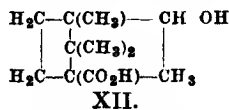
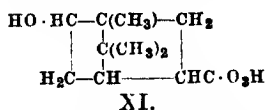
e) **Inakt. Camphanol-(2)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 160°**, „inakt. *trans*-Isoborneol-carbonsäure-(3)“  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 142. — B. Durch Verseifung des Acetats mit siedender 33%iger Kalilauge (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 21). — Blättchen (aus Wasser); lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Toluol). F: 169° (B., *J. pr.* [2] 104, 20; 181, 139). Ziemlich leicht löslich in heißem Toluol (B., *J. pr.* [2] 104, 21). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,27) zu inakt. Camphersäure oxydiert (B., *J. pr.* [2] 104, 6, 21). Ist beständig gegen Permanganat in heißer sodaalkali-

scher Lösung (B., *J. pr.* [2] 104, 21). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsgemisches im Vakuum das Anhydrid der Bornylen-carbonsäure-(3) (B., *J. pr.* [2] 104, 21).

Acetat  $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben dem Acetat der inakt. Isoborneol-carbonsäure-(5) (s. u.) bei 30-stdg. Erwärmen von trans-Camphen-carbonsäure-(7) (E II 9, 67) mit Eisessig und wenig verd. Schwefelsäure auf 58—62° (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 6, 18). — Prismen (aus Ligroin). F: 116°. Leicht löslich in Ligroin, schwer in Pentan. — Liefert bei der trockenen Destillation dl-Bornylen-carbonsäure-(3).

8. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6)-carbonsäure-(3), Camphanol-(6)-carbonsäure-(3), inakt. Isoborneol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel XI. Zur Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 131 [1931], 144. — *B.* Durch Verseifung des Acetats mit starker Kalilauge (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 19). — Blättchen (aus Wasser). F: 181°. — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung zu Campher-carbonsäure-(5) oxydiert. — Kaliumsalz. Blättchen. Schwer löslich in konz. Kalilauge.

Acetat  $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* s. o. beim Acetat der inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3). — Tafeln (aus Äther), Blättchen (aus Toluol oder verd. Essigsäure). F: 159° (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 19). Schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei schnellem Erhitzen eine Verbindung  $C_{11}H_{16}O_3$ (?) (Nadeln aus Äther; F: 184—187°) und eine nicht näher untersuchte ungesättigte Säure.



9. **4.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(1), Camphanol-(2)-carbonsäure-(4), 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel XII. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Formyloxy-camphan-carbonsäure-(4) oder 2-Acetoxy-camphan-carbonsäure-(4) mit verd. Natronlauge (H., *Pf.*, *B.* 59, 2292). — Nadeln (aus Xylol oder Ligroin). F: 216—220° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Wasser. — Gibt beim Erhitzen zum Sieden Camphen-carbonsäure-(4) (E II 9, 65). Bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung auf dem Wasserbad entsteht Campher-carbonsäure-(4) (H., *Pf.*, *B.* 59, 2296; *A.* 489, 198).

2-Formyloxy-camphan-carbonsäure-(4)  $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot \text{CHO}) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Camphen-carbonsäure-(1) mit Ameisensäure in Gegenwart von wenig Schwefelsäure oder Zinkchlorid auf 80° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2292; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — F: 99—100°.

2-Acetoxy-camphan-carbonsäure-(4)  $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Camphen-carbonsäure-(1) mit Eisessig und wenig 50%iger Schwefelsäure auf 80° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2292; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — Pulver. F: 107° bis 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Petroläther, löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen zum Sieden Camphen-carbonsäure-(4) (E II 9, 65).

Camphanol-(2)-carbonsäure-(4)-amid  $C_{11}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch mehrtägige Behandlung von 2-Trichloracetoxycamphan-carbonsäure-(4)-amid mit überschüssiger starker methylalkoholischer Kalilauge (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2293; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — Krystalle (aus Wasser oder Xylol). F: 206—208°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

2-Trichloracetoxycamphan-carbonsäure-(4)-amid  $C_{13}H_{18}O_3\text{NCl}_3 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch etwa 30-stdg. Erwärmen von Camphen-carbonsäure-(1)-amid mit Trichloressigsäure auf 75—85° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2293; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 154°.

Camphanol-(2)-carbonsäure-(4)-nitril  $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_3C_7H_7(OH) \cdot \text{CN}$ . *B.* Durch mehrtägige Behandlung von 2-Trichloracetoxycamphan-carbonsäure-(4)-nitril mit überschüssiger starker methylalkoholischer Kalilauge (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2291; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — Krystalle (aus Ligroin). F: 217—218°. Sehr leicht löslich in Benzol und Xylol, unlöslich in Petroläther.

2-Trichloracetoxycamphan-carbonsäure-(4)-nitril  $C_{13}H_{16}O_3\text{NCl}_3 = (CH_3)_3C_7H_7(O \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3) \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(1)-nitril durch 3—4-tägiges Erwärmen mit Trichloressigsäure auf 75—85° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2291; vgl. H., *Pf.*, *A.* 489 [1931], 198). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 108°.

10. **2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7), Camphenhydrat-carbonsäure-(7)**, Camphenhydrat-cis-trans-meso-carbonsäure  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel XIII. Diese Konstitution kommt der H 36; E I 17 beschriebenen Oxy-carbonsäure  $C_{11}H_{18}O_3$  zu (BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 137 Anm. 2). — F: 176° (B., *J. pr.* [2] 104, 12). — Liefert bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Wasser trans-Camphen-carbonsäure-(7) (B., *J. pr.* [2] 104, 12; B., *J. pr.* [2] 181, 137; vgl. a. B., SANDKUHLE, A. 366, 42). Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid erhält man das Anhydrid der Camphen-carbonsäure-(7) (B., *J. pr.* [2] 104, 14; 181, 137).

### 6. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_3$ .

1. **2-[ $\alpha$ -Oxy-n-amy]-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), 2-[ $\alpha$ -Oxy-n-amy]- $\Delta^6$ -tetrahydrophthoensäure, Isosedanolsäure**  $C_{12}H_{20}O_3$  =

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH} \cdot C(CO_2H) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Das entsprechende Lacton (3-Butyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid; Syst. Nr. 2461) entsteht bei der Reduktion von 3-Butyl-phthalid mit Natriumamalgam in siedender verdünnter Natronlauge; man erhält die freie Säure durch Auflösen in heißer 25% iger wäßriger Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis (BERLINGOZZI, LUPO, *G.* 57, 261). — Sirup. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. —  $AgC_{12}H_{19}O_3$ .

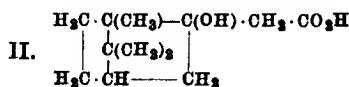
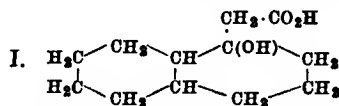
2. **1-Oxy-dekahydronaphthalin-essigsäure-(1), Dekalol-(1)-essigsäure-(1)**  $C_{12}H_{20}O_3$ , Formel I.

a) **Niedrigerschmelzende trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1)**  $C_{12}H_{20}O_3$  =  $C_{10}H_{18}(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 144°.

Methylester  $C_{12}H_{22}O_3$  =  $C_{10}H_{18}(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht als Hauptprodukt neben dem Methylester der höherschmelzenden trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1) bei der Kondensation von trans- $\alpha$ -Dekalon mit Bromessigsäuremethylester bei Gegenwart von Zink in Benzol (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Krystalle (aus Petroläther). F: 106° (H., W.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Dekalylden-essigsäure (E II 9, 68) (H., W.; vgl. DIMROTH, *B.* 71 [1938], 1345; D., JONSSON, *B.* 71, 2662).

b) **Höherschmelzende trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1)**  $C_{12}H_{20}O_3$  =  $C_{10}H_{18}(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 150°.

Methylester  $C_{12}H_{22}O_3$  =  $C_{10}H_{18}(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. o. bei dem Methylester der niedriger-schmelzenden trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Spaltet beim Kochen mit Acetanhydrid nur unvollständig Wasser ab.



3. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-essigsäure-(2), ,1-Isoborneol-essigsäure-(2)<sup>1)</sup>**  $C_{12}H_{20}O_3$ , Formel II. Über die Konfiguration läßt sich nichts aussagen. — B. Durch Verseifung des Äthylesters, des 1-Menthylesters oder des d-Bornylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad oder mit Bariumhydroxyd in verd. Alkohol (KOMATSU, FUJII, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* 6 [1922/23], 60). —  $[\alpha]_D^{25}$ : —25,6° (Alkohol; c = 0,4). Löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in eine ungesättigte Verbindung über. — Ammoniumsalz. Löslich in Wasser. — Silbersalz  $AgC_{12}H_{19}O_3$ . Unlöslich in Wasser. — Bariumsalz  $Ba(C_{12}H_{19}O_3)_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : —12,9° (Wasser; c = 0,8). Löslich in Wasser.

Äthylester  $C_{14}H_{24}O_3$  =  $(CH_3)_2C_7H_7(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Umsetzung von d-Campher mit Jodessigsäureäthylester und Magnesium in Äther (KOMATSU, FUJII, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* 6 [1922/23], 57). —  $Kp_2$ : 108—112°.  $[\alpha]_D^{25}$ : —25,0° (98% iger Alkohol; c = 1—2).

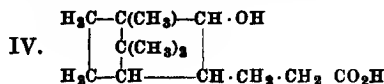
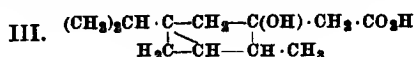
1-Menthylester  $C_{22}H_{36}O_3$  =  $(CH_3)_2C_7H_7(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Analog dem Äthylester (KOMATSU, FUJII, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* 6 [1922/23], 58). — Sirup.

<sup>1)</sup> „Borneol-essigsäure-(2)“ s. E I 17.

**d-Bornylester**  $C_{20}H_{30}O_2 = (CH_2)_9C_7H_7(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . *B.* Analog dem Äthylester (KOMATSU, FUJII, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* 6 [1922/23], 59). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 196—197°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +17,4° (Alkohol;  $c = 1,3-1,6$ ).

4. **4-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3)-essigsäure-(3),  $\beta$ -Thujolelessigsäure**  $C_{12}H_{20}O_2$ , Formel III (H 37 Thujolelessigsäure genannt). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Thujylidenessigsäure (E II 9, 68) (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2597).

**Äthylester**  $C_{14}H_{24}O_2 = (C_2H_5)(CH_2)_9C_6H_5(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. H 37 bei Thujolelessigsäure). *B.* Durch Kondensation von  $\beta$ -Thujon mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2597). —  $Kp_{10}$ : 136—142°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 160° sowie beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd oder Phosphoroxchlorid und folgenden Verseifen *p*-Menthadien-(1.5)-essigsäure-(2)(?) (E II 9, 67) und ein öliges Produkt (vielleicht eine isomere Säure).



7. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{15}H_{22}O_3$ .

**1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-[ $\beta$ -propionsäure]-(3), Camphanol-(2)-[ $\beta$ -propionsäure]-(3)**, „Borneol- $\beta$ -propionsäure“  $C_{15}H_{22}O_3$ , Formel IV. *B.* Neben 3-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-camphanol-(2) bei der Reduktion von *d*-Campher-[ $\beta$ -propionsäure]-(3)-äthylester mit Natrium und siedendem Alkohol (RUPF, TSCHOPF, *Helv.* 8, 354). — Krystalle (aus Benzin). *F.*: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzin, Benzol und Wasser. — Geht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in das Lacton (Syst. Nr. 2461) über; beim Auflösen des Lactons in Natronlauge und folgenden Ansäuern wurde einmal eine isomere Oxy-carbonsäure  $C_{15}H_{22}O_3$  (Krystalle aus Benzin; *F.*: 111—112°) erhalten.

8. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{14}H_{24}O_3$ .

**$\alpha$ -Oxy-dicyclohexylelessigsäure, Dicyclohexylglykolsäure**  $C_{14}H_{24}O_3 = (C_6H_{11})_2C(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Dicyclohexylglykolaldehyd mit Permanganat in wäbr. Pyridin (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 62, 2660; *ж.* 61, 1671). Bei mehrtägigem Kochen des Äthylesters mit 50%iger Kalilauge (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1180). — Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Benzol). *F.*: 171—172° (korr.) (G., M.), 162—163° (D., V.-D.). — Wird durch Jodwasserstoff in Eisessig zu Dicyclohexylelessigsäure reduziert (D., V.-D.). Gibt bei der Zersetzung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Dicyclohexylketon (G., M.).

**Methylester**  $C_{12}H_{20}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Oxalsäuredimethylester in Äther (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1180). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 48,5° (korr.).

**Äthylester**  $C_{16}H_{28}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Oxalsäurediäthylester in Benzol (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1180). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 69° (korr.). Siedet unter 4 mm Druck bei 138—150°. — Wird durch siedende 50%ige Kalilauge sehr langsam verseift.

**Isopropylester**  $C_{17}H_{30}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Oxalsäurediisopropylester in Äther (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1180). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 80° (korr.).

9. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{15}H_{26}O_3$ .

**Oxy-carbonsäure**  $C_{15}H_{26}O_3$  aus Cedren. Über den Methylester  $C_{16}H_{28}O_3$  einer von Cedren abstammenden Oxy-carbonsäure vgl. die Angaben bei Norcedrendicarbonsäure-dimethylester, E II 9, 570.

10. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{16}H_{28}O_3$ .

**10- $\Delta^1$ -Cyclopentenyl-decanol-(8)-carbonsäure-(1), 8-Oxy-10- $\Delta^1$ -cyclopentenyl-decan-carbonsäure-(1)**, 9-Oxy-dl-hydnocarpussäure  $C_{16}H_{28}O_3 = HC:CH \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \end{array}$ . *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1794). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 62—62,8°.

**Methylester**  $C_{17}H_{30}O_2 = C_8H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Azelainaldehydsäure-methylester und  $\beta$ - $\Delta^1$ -Cyclopentenyl-äthyl]-magnesiumbromid in Äther (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1794). —  $Kp_2$ : 177—179°.  $D_4^{20}$ : 0,9874.  $n_D^{20}$ : 1,4720.

c) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_3$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_{10}O_3$ .

2 - Oxyethyl - cyclohexadien - (2.6) - carbonsäure - (1), 2 - Oxyethyl - 4.5-dihydro-benzoesäure  $C_9H_{10}O_3 = H_2C \begin{matrix} \text{CH:} \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Lacton (5.6-Dihydro-phthalid; Syst. Nr. 2462) entsteht bei der Hydrierung von [ $\Delta^{2,5}$ -Dihydrophthal-säure]-anhydrid in Gegenwart von Nickel bei 230°; man erhält die freie Säure durch Erwärmen des Lactons mit 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und Ansäuern mit Schwefelsäure in der Kälte (MAZZA, CALÒ, G. 57, 314). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 195° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin. — Geht beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in das Lacton über. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure. — Silbersalz  $AgC_9H_9O_3$ .

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_{14}O_3$ .

1. 2 - [ $\alpha$ -Oxy-propyl] - cyclohexadien - (2.6) - carbonsäure - (1), 2 - [ $\alpha$ -Oxy-propyl] - 4.5 - dihydro - benzoesäure  $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C \begin{matrix} \text{CH:} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Lacton (3-Äthyl-5.6-dihydro-phthalid; Syst. Nr. 2462) entsteht bei der Reduktion von 3-Äthyl-phthalid mit Natriumamalgam in alk. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxid; man erhält die freie Säure durch Erwärmen mit 25%iger Natronlauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure in der Kälte (BERLINGOZZI, G. 57, 253). — Salbenartige Masse. Löslich in Äther. —  $AgC_{10}H_{13}O_3$ .

2. 1.1 - Dimethyl - cyclohexadien - (2.5) - ol - (4) - essigsäure - (4)  $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \text{CH:} \text{CH} \\ \text{CH:} \text{CH} \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

1 - Methyl - 1 - trichlormethyl - cyclohexadien - (2.5) - ol - (4) - essigsäure - (4)  $C_{10}H_{11}O_2Cl_3 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH:} \text{CH} \\ \text{CH:} \text{CH} \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, JÜLICHER, B. 55, 2185). — Nadeln (aus Benzol). F: 125—126° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther. — Geht beim Kochen mit Xylol oder besser beim Erwärmen auf dem Wasserbad in  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha$ -p-tolyl-propionsäure über. Beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge erhält man  $\beta, \beta$ -Dichlor- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure. Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht 3-Methyl-4-carboxy-phenylessigsäure.

Äthylester  $C_{12}H_{16}O_2Cl_2 = (CH_3)(CCl_3)C_6H_4(OH) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) mit Bromessigsäureäthylester und vorgesätzten Zinkspänen in thiophenfreiem Benzol (v. AUWERS, JÜLICHER, B. 55, 2185). — Nicht rein erhalten. Dunkles Öl. — Wird durch kalte alkoholische Kalilauge leicht verseift. Gibt beim Schütteln mit eiskalter Ameisensäure (nicht näher beschriebenen) 4-Methyl-4-trichlormethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienylidenessigsäure-äthylester, der beim Kochen mit konz. Kalilauge in  $\beta, \beta$ -Dichlor- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure übergeht.

3. Oxy-carbonsäuren  $C_{11}H_{16}O_3$ .

1.1 - Dimethyl - cyclohexadien - (2.5) - ol - (4) - [ $\alpha$ -propionsäure] - (4)  $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \text{CH:} \text{CH} \\ \text{CH:} \text{CH} \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

1 - Methyl - 1 - dichlormethyl - cyclohexadien - (2.5) - ol - (4) - [ $\alpha$ -propionsäure] - (4)  $C_{11}H_{14}O_2Cl_2 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH:} \text{CH} \\ \text{CH:} \text{CH} \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Kochen von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester und Zink in thiophenfreiem Benzol und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, ZIEGLER, A. 425, 288). — Krystalle (aus Benzol). F: 123° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren rasch. Beim Behandeln mit starker Ameisensäure entsteht  $\alpha$ -[4-Methyl-4-dichlormethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienyliden]-propionsäure.

4. Oxy-carbonsäuren  $C_{21}H_{36}O_3$ .

Cyclogallpharsäure (Hydroginkgolsäure, Tetrahydroanacardsäure)  $C_{21}H_{36}O_3$  (H 41; E I 19). Ist als 6-Oxy-2-n-pentadecyl-benzoesäure  $C_{22}H_{38}O_3$  (Syst. Nr. 1077) zu formulieren (FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 24, 305; C. 1935 I, 1070; BACKER, HAACK, B. 60 [1941], 674; vgl. a. KAWAMURA, C. 1928 II, 2255).

Cyclogallipharol  $C_{20}H_{30}O$  (H 41; E I 19). Ist als 3-Oxy-1-pentadecyl-benzol  $C_{21}H_{30}O$  erkannt (FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 24, 304, 320; C. 1935 I, 1070, 1071). [KOBEL]

### d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$ .

1. **2-Oxy-benzoesäure, o-Oxy-benzoesäure, Salicylsäure**  $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 43; E I 20).

#### Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Als Methylester im äther. Öl von *Chenopodium ambrosoides* var. *anthelminticum* (HENRY, PAGET, *Soc.* 119, 1716). In geringer Menge in der Wurzelrinde von *Viburnum prunifolium* (HEYL, BARKENBUS, *Am. Soc.* 42, 1751). Zum Vorkommen im Wein (H 44) vgl. CHELLE, C. 1926 I, 2631. Konnte entgegen der Angabe von TRAFHAGEN, BURKE (*Am. Soc.* 25, 243) in Äpfeln und Pfirsichen nicht nachgewiesen werden (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* 43, 1726 Anm. 3).

B. Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenol mit Chlorpikrin in konz. Natronlauge erst bei 50—60°, dann bei Siedetemperatur (BERLINGOZZI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 291). Über die Zwischenprodukte bei der Bildung von Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlendioxyd (H 45; E I 20) vgl. noch DAVIES, *Ph. Ch.* 134, 80. Salicylsäure bildet sich bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Oxalsäure-phenylester-chlorid in Schwefelkohlenstoff, neben 2-Oxy-benzoylameisensäure (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1216). Beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch ein Gemisch von Diphenyläther und Natrium bei 220—290°, neben Benzol (SCHORIGIN, *B.* 56, 183). Zur Bildung aus 2-Oxy-benzylalkohol durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (H 45) vgl. LOCK, *B.* 61, 2237; 63 [1930], 554 Anm. 8, 557. In geringer Menge neben viel Benzoesäure beim Belichten einer Lösung von Benzil in verd. Alkohol mit ultraviolettem Licht unter Luftzutritt (PORTER, RAMSPERGER, STEEL, *Am. Soc.* 45, 1829). Aus Salicylaldehyd durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden (vgl. H 45) oder Bariumhydroxyd (LOCK, *B.* 61, 2235, 2236). Aus 2-Chlor-benzoesäure beim Erhitzen mit Piperidin und Kupferpulver (vgl. H 45), bei Gegenwart von Soda in Isoamylalkohol (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914) oder bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1118). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-benzoesäure mit Natriumacetat oder Borax und Kupferacetat in Wasser im Rohr auf 140—150° (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2230). Beim Kochen von 2-brom-benzoesaurem Natrium mit Natriumacetat und Kupferacetat in Wasser (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871) oder mit Natrium- $\beta$ -naphthalinsulfonat und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver unter wiederholtem Neutralisieren mit Soda (R., H., *B.* 53, 2231).

Ausscheidung von Salicylsäure im Harn des Menschen nach Verabreichung von 2-Oxy-benzylalkohol: CHRISTOMANOS, *Bio. Z.* 169, 349.

Zur technischen Darstellung vgl. KORSHENIOWSKI, C. 1929 II, 2936; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 249; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 148; THOMSON, ADAMS, KNIGHT, Reports on the Progress of Applied Chemistry 32 [London 1947], 52. — Färbende Verunreinigungen der rohen Säure können entfernt werden, indem man die wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit wenig Cer(IV)-chlorid fällt (AUER-Ges., D.R.P. 437924; C. 1927 I, 806; *Frll.* 15, 1427).

#### Physikalische Eigenschaften.

*Mechanische und thermische Eigenschaften.* Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 11,56$ ;  $b = 11,22$ ;  $c = 4,93 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91^\circ 22'$ ;  $n = 4$  (BRAGG, *Soc.* 121, 2773). Debye-Scherrer-Diagramme von Salicylsäure-Kristallen und geschmolzener Salicylsäure: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* 45, 195, 196; C. 1928 I, 639. Härte der Kristalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* 102, 329.  $F: 157,8^\circ$  (korr.) (WINKLER, *Ar.* 1928, 49),  $160,4^\circ$  (korr.) (BAILEY, *Soc.* 127, 1954).

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen (in Luft gewogen, soweit nicht anders angegeben): 5241,5 cal<sub>15</sub>/g (ROTH, LASSÉ, *Z. El. Ch.* 30, 608; vgl. *Landolt-Börnst.* E I 874), 5242,4 cal<sub>15</sub>/g (SWIETOSLAWSKI, *Bl.* [4] 87, 88; *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 33; C. 1927 II, 24), 5241,8 cal<sub>15</sub>/g (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608), 5241,3 cal<sub>15</sub>/g (ROTH in *Landolt-Börnst.* E I 874; V., C., *R.* 47, 710), 5234,8 cal<sub>15</sub>/g (im Vakuum gewogen) (KEFFLER, *J. phys. Chem.* 33, 42). Zur Verbrennungswärme vgl. ferner K., GUTHRIE, *J. phys. Chem.* 81, 63; COHEN, Mitarb., *Ph. Ch.* 126, 293; C. 1926 I, 2940; BERNEB, *Soc.* 127, 2747; 1927, 340; *R.* 49 [1930], 861; V., C., *R.* 49, 864. Temperaturkoeffizient der Verbrennungswärme:  $-0,038^\circ_{\text{op}}/\text{Grad}$  (V., *R.* 44, 80). Zur Anwendung von Salicylsäure als sekundäre Eichsubstanz in der Calorimetrie vgl. VERKADE, COOPS, *R.* 43, 561; COHEN, Mitarb., *Ph. Ch.* 126, 290. Ihr Gebrauch zu diesem Zweck ist jetzt aufgegeben (ROTH, *Z. El. Ch.* 45 [1939], 340).

*Optische und elektrische Eigenschaften.* Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: KEPIANKA, MARCHELEWSKI, *Bl.* [4] 89, 1377; *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 83, 88; *C.* 1926 II, 335; GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* 30, 101; LÓPEZ, *C.* 1927 I, 1580; HÜNECKE, *B.* 60, 1452; von Lösungen in Wasser und in Natronlauge: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* 29, 1480. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol: SUHRMANN, HUPPERT, *Ph. Ch.* 116, 324; vgl. dagegen v. HALBAN, EISENBRAND, *Ph. Ch.* 122, 340; in Hexan + Äther: CASTILLE, KLINGSTEDT, *C. r.* 176, 749. Zum Ultrarot-Absorptionsspektrum der Salicylate vgl. LECOMTE, *C. r.* 178, 1531. Feste Salicylsäure fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 m\mu$ ) weißlichviolett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 87, 108). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Lichtstreuung in Salicylsäure-Dampf: RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* 9, 206; *C.* 1926 II, 1930.

#### Eigenschaften von Salicylsäure enthaltenden Gemischen.

*Mechanische und thermische Eigenschaften.* Zur gegenseitigen Löslichkeit von Salicylsäure und Wasser (ALEXEFJEW, *J. pr.* [2] 25, 520; H 47) vgl. noch SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 986. Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,01238 (KOLTHOFF, *R.* 45, 613), bei 25°: 0,0160 Mol in 1 Liter Lösung (LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 245); bei 100°: 6,45 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402). Kritische Lösungstemperatur des binären Systems mit Wasser: 86,2° (BOUTARIC, CORBET, *C. r.* 179, 1321 Anm.), 89,5° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 986). Kritische Lösungstemperaturen der ternären Systeme aus Salicylsäure, Wasser und Phenol, Benzoesäure oder Anilin: B., C., *C. r.* 179, 1320, 1321. Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im System Salicylsäure-Wasser zwischen 10° und 87°: BAILEY, *Soc.* 127, 1953; im System Salicylsäure-Phenol-Wasser: B., *Soc.* 127, 1956. Ultramikroskopische Untersuchung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] 138, 91.

Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 43, 1553, 1554; in wäBr. Borsäure-Lösungen bei 18°: KOLTHOFF, *R.* 45, 613; in wäBr. Neutralsalz-Lösungen bei 25°: v. SZYSZKOWSKI, v. SKAPSKI, *Ph. Ch.* [A] 137, 259; in wäBr. Lösungen von Natriumsalzen verschiedener Carbonsäuren bei 25°: LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 245; in wäBr. Kaliumlactat-Lösung: POHL, D.R.P. 388293; *C.* 1924 II, 545; *Frdl.* 14, 1472. Salicylsäure ist sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak (BRINER, MORF, *Helv.* 11, 939; DE CARLI, *G.* 57, 351), unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd (DE C.). Löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* 47, 105). Löst sich in Molybdänsäure-Lösung mit gelber Farbe (MALAPRADE, *A. ch.* [10] 11, 215).

Löslichkeit bei 30,5° in Chloroform: 1,55—1,56, in Tetrachlorkohlenstoff: 0,35—0,36 g in 100 g Lösung (COHEN, MIYAKE, *Ph. Ch.* 119, 248, 249, 250; *C.* 1926 I, 1757). Löslichkeit in Benzol bei 30,5°: 1,00—1,02 (COHEN, MIY.), bei 30,0°: 0,98 g in 100 g Lösung (COHEN, Mitarb., *Ph. Ch.* 126, 294); bei 25°: 0,0562 Mol in 1000 g Lösung (v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180). Durch Wasser wird die Löslichkeit in Chloroform und in Benzol stark erhöht (COHEN, MIY.; v. Sz.; COHEN, VAN DOBBENBURGH, *Ph. Ch.* 118, 37; *C.* 1926 I, 5); die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff scheint durch Wasser nicht beeinflusst zu werden (COHEN, MIY.). 1000 g p-Cymol lösen bei 25° 9,75—9,89 g Salicylsäure (WHEELER, *Am. Soc.* 42, 1845). Löslichkeit in n-Heptan, 99%igem Alkohol und Butylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 980, 986. Löslichkeit in Alkohol bei 25°: 2,31 Mol/l (BJERBUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365), in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112; bei 20° und 30°: WRIGHT, *Soc.* 1927, 1336; in Dioxan-Wasser-Gemischen bei 25°: HERZ, LOBENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 421. Löslichkeit in fetten Ölen: VERKADE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 52, 279; *C.* 1921 I, 183. Einfluß auf die Löslichkeit von Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] 122, 126.

Verteilung von Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 230; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1973; zwischen Wasser und Benzol: v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 179; zwischen Wasser oder wäBr. Salzlösungen und Benzol: v. Sz., v. SKAPSKI, *Ph. Ch.* [A] 137, 245—256; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* 33, 1904; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* 25, 223; zwischen Wasser und Äther: FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 60, 356; SM., *J. phys. Chem.* 25, 624; BAYO, *Ar.* 1929, 673; zwischen Wasser und Äther + Petroläther: FR., GR., *Fr.* 60, 259. Zur Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl vgl. KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 76; SABALITSCHKA, *C.* 1928 II, 271; *Ar.* 1929, 285. Salicylsäure wird der Lösung in Aceton durch Glycerin nicht entzogen (SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 729).

Kryoskopisches Verhalten in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* 94, 338; in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 281; in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Schmelzpunkte von Gemischen mit Acetylsalicylsäure: CAPELLI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 2, 293; *C.* 1920 III, 339. Thermische Analyse von binären Systemen, die Salicylsäure enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Thermische Analyse des ternären Systems mit Benzoesäure und m-Phenylendiamin: GLININ, *Ж.* 60, 1644; *C.* 1929 II, 873.



## Thermische Analyse binärer Systeme.

| Komponente  | Eutektika       |                        |                        | Additionsverbindungen                            |
|---|-----------------|------------------------|------------------------|--|
|   | Temperatur<br>° | Gew.-%<br>Salicylsäure | Mol.-%<br>Salicylsäure |  |
| Wasser <sup>1)</sup> . . . . .                          | —0,07           | 0,103                  | —                      | —  |
| Phenol <sup>1)</sup> . . . . .                          | 38,16           | 5                      | —                      | —  |
| Campher <sup>2)</sup> . . . . .                         | 56,0            | —                      | 33,5                   | —  |
| 3-Oxy-benzaldehyd <sup>3)</sup> . . . . .               | 90              | 20                     | —                      | —  |
| Acetamid <sup>4)</sup> . . . . .                        | 53              | 47,5                   | —                      | inhomogen schmelzende<br>Additionsverbindung 1:1 |
| Benzoesäure <sup>5)</sup> . . . . .                     | 108,5           | —                      | 39,6                   | —  |
| Harnstoff <sup>6)</sup> . . . . .                       | { 102<br>105    | { 52<br>80             | { —<br>—               | { 1 : 1; F: 110°                                 |
| p-Toluidin <sup>7)</sup> . . . . .                      | { 28<br>70      | { —<br>—               | { 18<br>60             | { 1 : 1; F: ca. 81°                              |
| p-Toluidin <sup>8)</sup> . . . . .                      | { 31<br>82      | { 24<br>64             | { —<br>—               | { 1 : 1; F: 84,5°                                |
| α-Naphthylamin <sup>9)</sup> . . . . .                  | 38              | 8                      | —                      | —  |
| β-Naphthylamin <sup>9)</sup> . . . . .                  | { 91<br>ca. 96  | { 31<br>51             | { —<br>—               | { 1 : 1; F: 96°                                  |
| o-Phenylendiamin <sup>9)</sup> . . . . .                | { 86<br>109     | { 26<br>71             | { —<br>—               | { 1 : 1; F: ca. 116°                             |
| m-Phenylendiamin <sup>9)</sup> <sup>10)</sup> . . . . . | { 38<br>113     | { 9<br>73              | { —<br>—               | { 1 : 1; F: ca. 127°                             |
| p-Phenylendiamin <sup>9)</sup> . . . . .                | { 100<br>107    | { 29<br>73             | { —<br>—               | { 1 : 1; F: ca. 137°                             |
| Azobenzol <sup>9)</sup> . . . . .                       | 63,5            | 5                      | —                      | —  |

<sup>1)</sup> BAILEY, *Soc.* 127, 1953, 1954. — <sup>2)</sup> JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 9 [1915], 1309; *Izv. ross. Akad.* [6] 13 [1919], 768; *C.* 1925 I, 1932. — <sup>3)</sup> KREMANN, POGANTSCH, *M.* 44, 166, 173. — <sup>4)</sup> RHEINOLDT, *J. pr.* [2] 111, 264. — <sup>5)</sup> GLININ, *Ж.* 60, 1644; *C.* 1929 II, 873. — <sup>6)</sup> KR., WEBER, ZECHNER, *M.* 46, 201, 221, 223. — <sup>7)</sup> BARTHOLOMEW, WARK, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 60, 389; *C.* 1928 I, 2941. — <sup>8)</sup> KR., WE., Z., *M.* 46, 194—208. — <sup>9)</sup> KR., Z., *M.* 46, 171, 173.

Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 9 [1915], 1490; *C.* 1925 I, 1676; in Trichloräthylen: W., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 15; *C.* 1928 I, 166. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3145; *C.* 1928 I, 167; KNETEMANN, *R.* 47, 957. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404. Zusammensetzung des Dampfes über Lösungen in 1 Mol Alkohol + 1 Mol Wasser: WRIGHT, *Soc.* 123, 2496.

Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* 45, 786. Dichte und Viscosität einiger Lösungen von Salicylsäure und von Salicylsäure + Anilin, p-Toluidin oder Piperidin in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 373, 375. Geschwindigkeit der Diffusion durch eine Pergamentmembran: TERADA, *Ph. Ch.* 109, 209; vgl. a. SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 285.

Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* 120, 94; EDWARDS, *Soc.* 127, 746; ZAHN, *R.* 45, 786; BAYO, *Ar.* 1929, 672; SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 285. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* 45, 1109; an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOV, *Ph. Ch.* 130, 69; *Ж.* 60, 108; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* 48, 280; SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 285; BAYO, *Ar.* 1929, 673. Adsorption an Tierkohle aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708; an aktivierte Holzkohle aus wäßr. Alkohol und aus Alkohol + Äther: SCHILOW, PEWSNER, *Ph. Ch.* 118, 364, 365, 366; *Ж.* 59, 164, 166. An Zuckerkohle adsorbierte Salicylsäure läßt sich durch Schütteln mit Benzol und Wasser leicht wieder desorbieren (MILLER, *Am. Soc.* 46, 1154). Adsorption an Kieselsäure aus wäßr. Lösung: MEHROTRA, DEAR, *Z. anorg. Ch.* 155, 299; BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* 33, 680; an Baumwoll-Cellulose und Viscose: BRASS, *Z. ang. Ch.* 40, 1224. Adsorption an gelöste Proteine: KEESER, *C.* 1924 I, 1828. Koagulierende Wirkung auf Lösungen von Casein und Edestin: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOVA, *Koll.-Z.* 38, 239; *C.* 1926 I, 3307; auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol und Arsen(III)-sulfid-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Einfluß auf die Gel-Bildung von Gelatine: POPOFF, SEISOFF, *Bio. Z.* 156, 100.

Wärmetönung beim Verdünnen einer wäßr. Lösung: NAUDÉ, *Ph. Ch.* 135, 223; beim Neutralisieren mit Natriummethylat in Methanol: WOLFENDEN, JACKSON, HARTLEY, *J. phys. Chem.* 31, 859.

*Optische und elektrische Eigenschaften.* Absorptionsspektrum in Lösungen s. S. 26. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Salicylsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, B. 46, 659, 664). Tyndall-Kegel der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* 29, 236; C. 1922 I, 233.

Dielektrizitätskonstanten von Lösungen in Benzol: NAYDER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1925, 252; C. 1926 I, 2884. Elektroosmotisches Verhalten von Salzsäure, Natronlauge und Kaliumchlorid-Lösungen gegen Salicylsäure: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* 3, 310, 312; C. 1927 I, 1930.

Elektrische Leitfähigkeit von Salicylsäure in Wasser und wäßr. Borsäure-Lösungen bei 18°: KOLTHOFF, R. 45, 613; in wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, R. 40, 575; in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 43, 1553; in 20%iger wäßriger Rohrzucker-Lösung bei 18°: KOLTHOFF, R. 48, 225. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503; in wäßr. Alkohol bei 25° und 35°: BRADLEY, LEWIS, *J. phys. Chem.* 29, 783; in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 554, 559; in p-Toluidin bei 45°: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 367. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Ammoniak, Harnstoff und verschiedenen Aminen in Alkohol bei 25°: HÖLZL, M. 47, 771; von Gemischen mit Anilin in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* 112, 439; mit  $\alpha$ -Picolin in Anilin bei 25°: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257; mit symm. Kollidin in p-Toluidin bei 45°: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 367. Konduktometrische Titration mit Natronlauge: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 111, 8. Ionenbeweglichkeit in Wasser, Methanol und Alkohol: ULICH, *Fortschr. Ch. Phys.* 18, 605.

Elektromotorische Kraft von Salicylsäure enthaltenden Konzentrationsketten: WOSNESSENSKY, *Ph. Ch.* 115, 420; von Salicylsäure und Silbersalicylat enthaltenden Ketten: BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 51; vgl. a. B., GUTHE, B. 57, 843. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZERHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 1115; C. 1921 I, 929.

Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k_1$  in Wasser bei 19°:  $1,07 \times 10^{-3}$  (aus EMK-Messungen) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 20); bei 25°:  $1,08 \times 10^{-3}$  (aus Leitfähigkeitsmessungen) (BÖESEKEN, R. 40, 576); bei 73°:  $0,98 \times 10^{-3}$  (durch Zuckerinversion) (DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* 7, 862). Dissoziationskonstante  $k_2$  in Wasser bei 18°:  $4 \times 10^{-14}$  (potentiometrisch bestimmt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 183, 34); bei 19°:  $3,6 \times 10^{-14}$  (colorimetrisch ermittelt) (KOLTHOFF, R. 42, 972). Dissoziationskonstante in wäßr. Alkohol bei 25° und 73°: D., Ts., *Helv.* 7, 862, 871. Relative Säurestärke in Benzol: BRÖNSTED, B. 61, 2062.  $p_H$  einiger Lösungen von Salicylsäure + Natriumsalicylat in wäßr. Alkohol: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* 116, 147; in wäßr. Methanol: MIZ., *Ph. Ch.* 118, 329. Titration von Mineralsäuren neben Salicylsäure mit Tropäolin OO als Indikator: PRIDEAUX, *Soc.* 123, 1625, 1628.

*Katalytische Wirkungen.* Einfluß von Salicylsäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol bei 45° in Anilin: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252; in p-Toluidin, auch in Gegenwart anderer Basen: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 363. Wirkung des Salicylat-Ions auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* 108, 198. Salicylsäure verzögert die Autoxydation von fetten Ölen (DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* 15, 480, 482; C. 1926 I, 2059).

#### Chemisches Verhalten.

Salicylsäure bleibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° unverändert (VERKAE, COOPS, R. 43, 575). Gibt bei rascher Destillation sowie beim Erhitzen auf 250—350° im offenen Gefäß neben Salol und Kohlendioxyd nur geringe Mengen Phenol (vgl. H 48; E I 22) (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, B. 53, 192, 194; *Ar.* 1929, 558); die Entwicklung von Kohlendioxyd wird durch Zusatz von Phloroglucin, Anilin (vgl. a. E I 22) oder Pyridin gesteigert (K.-KR., M., *Ar.* 1929, 558). Gleichgewichtsdrucke bei der Kohlendioxyd-Abspaltung aus Natriumsalicylat zwischen 140° und 220°: DAVIES, *Ph. Ch.* 134, 73; vgl. a. BAUR, *Ph. Ch.* 134, 87. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom auf 500—540° entstehen ca. 1% der berechneten Menge Benzol und geringe Mengen Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 106; C. 1928 I, 2370).

Sauerstoffabsorption im Licht einer Osram-Lampe bei  $p_H$  7,5 in Gegenwart von fluoreszierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* 22, 578. Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Spinatbrei: CIAMICIAN, GALIZZI, G. 52 I, 4. Salicylsäure liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in 0,2n-Schwefelsäure bei 60° wenig 2,5-Dioxy-benzoessäure und huminartige Produkte (FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 29). Bei der elektrolytischen Oxydation in 30%iger Sodalösung an einer Platinanode entstehen „Huminsäuren“ (ELLER, A. 481, 154). Salicylsäure wird durch ein Gemisch aus 30%igem Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure zu Kohlendioxyd oxydiert (KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* 57, 586; C. 1927 I, 1902). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 57. Oxydation mit Kaliumpersulfat in 30%iger Sodalösung bei 40—50° führt zu „Huminsäuren“ (E., A. 481, 153; vgl. a. W., FR., A. 457, 57). Zur Oxydation mit Chromschwefelsäure (H 48) vgl. LIEBEN, MOLNAR, M. 53/54, 3. Geschwindigkeit

der Oxydation zu Kohlendioxyd durch Kaliumpermanganat (vgl. a. H 48; E I 22) in verd. Natronlauge: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 656; C. 1931 II, 428. Salicylsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung, namentlich bei Zusatz von Kupfer, Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, C. r. 172, 1242). Wird von alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° nur unbedeutend oxydiert (FLEURY, MARQUE, C. r. 188, 1687). Gibt bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Wasser im Dunkeln bei Gegenwart von Vanadiumchlorid Maleinsäure und Oxalsäure (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, B. 58, 1400).

Salicylsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid (vgl. E I 22) in Alkohol oder Eisessig hauptsächlich Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1) und geringe Mengen Cyclohexancarbonsäure und Pimelinsäure (AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* 25, 315—325; C. 1928 I, 335). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig, Alkohol und Dekalin: A., *An. Soc. españ.* 25, 411; C. 1928 I, 1141. Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin in wäbr. Lösung bei 60° erhält man als Endprodukt ca. 50% Cyclohexanol (BALAŠ, KOSIČ, *Č. čas. Lékárn.* 7, 118; C. 1928 I, 1173). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickeloxyd ohne Lösungsmittel bei 275—290° unter 80—90 Atm. Anfangsdruck liefern Salicylsäure oder Natriumsalicylat Cyclohexanol, Kohlendioxyd und Methan (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 125; B. 59, 310). Salicylsäure wird durch elektrolytische Reduktion an Bleielektroden in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° in Saligenin übergeführt (SOMLO, *Z. El. Ch.* 35, 773). Saligenin entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion von Natriumsalicylat in wäbr. Lösung an einer Quecksilber-Kathode bei Gegenwart von Borsäure, Natriumsulfat und einer Benzol-Lösung von Magnesiumbutyrat (RUTOWSKI, KOROŁEW, *Prudy chim.-farm. Inst.* 1928, 177, 180; C. 1928 II, 2353). Zur Bildung von Salicylaldehyd bei der elektrolytischen Reduktion an Quecksilber-Kathoden (H 49) vgl. TESH, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* 45, 40; C. 1924 II, 464; R., K. Bei der Reduktion mit Natriumamalgame in Gegenwart von Borsäure (H 49) erhält man neben Salicylaldehyd 10% 2.2'-Dioxy-stilben (WEIL, TRAUN, MARCEL, B. 55, 2664).

Salicylsäure gibt beim Chlorieren mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd in wäbr. Lösung je nach den Bedingungen 5-Chlor-salicylsäure oder 3.5-Dichlor-salicylsäure (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1363). Beim Einleiten von Chlor in die sodaalkalische Lösung des Natriumsalzes erhält man 3-Chlor-salicylsäure und 5-Chlor-salicylsäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 60, 159, 162; C. 1928 II, 767). Geschwindigkeit der Chlorierung durch unterchlorige Säure in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* 1926, 1587. Einw. von Chlordioxyd s. o. — Beim Behandeln von Natriumsalicylat mit Brom in Sodalösung erhält man 5-Brom-salicylsäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 60, 153; C. 1928 II, 767). Beim Bromieren von Salicylsäure mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,82) und Wasserstoffperoxyd in wäbr. Lösung entstehen je nach den Bedingungen 5-Brom-salicylsäure oder 3.5-Dibrom-salicylsäure als Hauptprodukt (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1366; vgl. dagegen BRENNANS, GIROD, C. r. 186, 1128). 3.5-Dibrom-salicylsäure bildet sich auch durch Einw. von unterbromiger Säure in verd. Alkohol (BILLMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] 33, 1474, 1476). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser vgl. FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* 47, 2220, 2225—2229; FR., *Am. Soc.* 48, 1635; vgl. a. FR., H., *Am. Soc.* 46, 2500, 2505. Bromierung von Salicylsäure in Tetrachlorkohlenstoff und in Methanol bei Gegenwart von Natriumbromid: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* 1925, 43; K., B. 62, 398. — Gibt bei der Umsetzung mit Kaliumjodid und -jodat (vgl. H 49) in wäbr. Lösung bei 50° und nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad 2.4.6-Trijod-phenol (KRISHNA, POPE, *Soc.* 121, 799). Die gleiche Verbindung entsteht auch bei kurzem Erwärmen mit den Salzen des p-Toluolsulfonsäure-chloramids oder -bromamids in Kaliumjodid-Lösung auf 60°; bei längerem Behandeln mit dem Kaliumsalz des o-Toluolsulfonsäure-jodamids in kalter wäbriger Lösung erhält man anfangs 2.4.6-Trijod-phenol, dann das früher als 3.5.3'.5'-Tetrajod-diphenochinon-(4.4') ange-sehene Produkt (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OI<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (E II 6, 204) (ROBERTS, *Soc.* 123, 2708). Einw. von Rhodan a. S. 30.

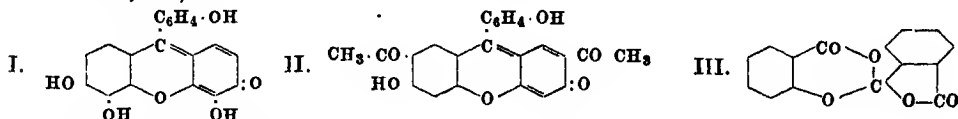
Zur Nitrierung von Salicylsäure vgl. noch RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* 44, 791; VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170° und nachfolgenden Behandeln mit Brom in wäbr. Lösung 2.4.6-Tribrom-phenol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 43, 311). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Fluorsulfonsäure auf dem Wasserbad erhält man Salicylsäure-sulfofluorid-(5) (STRINKOFF, *J. pr.* [2] 117, 81). Zur Überführung in Salicylsäure-sulfochlorid-(5) (vgl. E I 22) vgl. a. STEWART, *Soc.* 121, 2559. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit der 10-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 130—140° entsteht Salicylsäure-disulfochlorid-(3.5) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* 47, 118).

Beim Erhitzen von 3 Mol Salicylsäure mit 1 Mol Selenoxychlorid erhält man Bis-[4-oxo-3-carboxy-phenyl]-seenid (Syst. Nr. 1105) und 5-Chlor-salicylsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* 1928, 3269). Addition von Ammoniak bei 0° und 20° unter verschiedenen Drucken: BRINER, MORF, *Helv.* 11, 937. Beim Behandeln von Natriumsalicylat mit Silbernitrit und verd. Essigsäure und nachfolgenden Versetzen mit Eisen(II)-chlorid und Salzsäure erhält man ein dunkel-grünes Produkt (wahrscheinlich ein Eisensalz des o-Nitroso-phenols), das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 2-Amino-phenol übergeht (LESNIANSKI, *Przem. chem.* 6, 348; C. 1923 IV, 496). Zur Umsetzung von Salicylsäure mit Quecksilber(II)-acetat (H 51) vgl. FOX, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 2196. Gibt bei der Einw. von Pyroboracetat (E II 2, 175) in Acetanhydrid

„Salicylboracetat“ (S. 33), in wasserfreiem Äther oder Benzol Bordisalicylsäure (S. 33) (DIMROTH, A. 446, 120).

Das Mengenverhältnis von 3-Formyl-salicylsäure zu 5-Formyl-salicylsäure bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform und Natronlauge (H 51) beträgt 0,06 bzw. 0,05 (HODGSON, JENKINSON, Soc. 1929, 1641). Die Veresterung von Salicylsäure mit Methanol ergibt in Gegenwart von Kieselsäuregel auf dem Wasserbad Salicylsäuremethylester in 75–80% Ausbeute (KOROLEW, Z. chim. Promysl. 4, 547; C. 1927 II, 2174). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Dimethylsulfat (vgl. H 51) auf 110–120° Salicylsäuremethylester-sulfonsäure-(5), Salicylsäure-sulfonsäure-(5)-dimethylester, wenig Salicylsäuremethylester und andere Produkte (SIMON, FRÈRE-JACQUE, C. r. 177, 533; FR., A. ch. [10] 14 [1930], 180, 192). Gibt beim Behandeln mit Isopropylalkohol und 80%iger Schwefelsäure bei 75° 5-Isopropyl-salicylsäure (H. MEYER, BERNHAUER, M. 53/54, 738); unter den gleichen Bedingungen entsteht mit Isobutylalkohol oder tert.-Butylalkohol 5-tert.-Butyl salicylsäure (M., B., M. 53/54, 740). Beim Kochen von Salicylsäure mit Phenol in Acetanhydrid erhält man Xanthon (DHAB, Soc. 117, 1061); mit 2-Nitro-phenol entsteht analog 4-Nitro-xanthon (DHAB, Soc. 117, 1063). Geschwindigkeit der Veresterung mit absolutem und wasserhaltigem Äthylenglykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KALLAN, MELKUS, M. 48, 16; mit absolutem und wasserhaltigem Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° und ohne Katalysator bei 183°: K., GOITEIN, M. 48, 413, 439. Beim Erhitzen mit 2 Mol Pyrogallol in Gegenwart von Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf 180–190° entsteht „Pyrogallol-salicylein“ (Formel I; Syst. Nr. 2568)<sup>1)</sup> (SEN, SIRCAR, J. indian chem. Soc. 1, 166; C. 1925 I, 1994).

Kondensation mit Aldehyden s. im Abschnitt Verwendung (S. 31). Beim Behandeln von Salicylsäure mit Keten in Äther entsteht Acetylsalicylsäure (VAN ALPHEN, R. 44, 839). Reagiert mit Resacetophenon in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid bei 137–140° unter Bildung von 6-Oxy-2,7-diacetyl-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Formel II; Syst. Nr. 2568) (CHAKRAVARTI, Am. Soc. 46, 684).



Einw. von Pyroboracetat s. S. 29. Salicylsäure oder ihre Natriumsalze geben mit symmetrischem oder asymmetrischem Phthalylchlorid unter verschiedenen Bedingungen die Verbindung der Formel III (Syst. Nr. 2960) (H. P. KAUFMANN, W. KAUFMANN, B. 55, 287; K., ROSSBACH, B. 58, 1558; K., D.R.P. 400970; C. 1925 I, 297; Frdl. 14, 1237); analoge Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von Dinatriumsalicylat mit anderen Dicarbonsäuredichloriden (K., VOSS, B. 56, 2512, 2513). Bei längerer Einw. einer aus Bleirhodanid und Brom in Nitromethan bereiteten Rhodanlösung auf eine Suspension von Salicylsäure und Eisenpulver in Nitromethan entsteht 5-Rhodan-salicylsäure (Syst. Nr. 1105) (H. P. KAUFMANN, LIEPE, B. 56, 2520). Diese bildet sich auch bei Einw. von Brom auf eine Lösung von Salicylsäure und Natriumrhodanid in Ameisensäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; C. 1929 II, 3251; Frdl. 16, 435). Salicylsäure liefert mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal in 70%iger Perchlorsäure bei kurzem Erwärmen auf 120–130° nicht näher beschriebene  $\beta$ -Amino-äthyliden]-disalicylsäure (HINSBERG, D.R.P. 478949; C. 1929 II, 1470; Frdl. 16, 2829). Reaktion von Salicylsäure mit Arsenitrioxyd, Arsonoessigsäure und Resorcinaronsäure: ENGLUND, C. 1929 I, 643.

#### Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Eine ausführliche Übersicht über das biochemische Verhalten der Salicylsäure, ihre Wirkung auf den menschlichen und tierischen Organismus unter normalen und pathologischen Verhältnissen, therapeutische Verwendung und Wirksamkeit als Antiseptikum und Konservierungsmittel findet sich bei H. STAUB in J. HOUVEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 416–512; vgl. ferner O. SCHLENK, Die Salicylsäure (Arzneimittelforschungen Bd. 3) [Berlin 1947].

Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, Philippine J. Sci. 25, 120; C. 1925 I, 2699; auf Pneumokokken: HIRSCHFELDER, PANKOW, Ber. Physiol. 12 [1922], 426; auf Penicillium glaucum: WATERMAN, KUIPER, R. 48, 324; auf Penicillium glaucum und verschiedene andere Mikroorganismen: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, Pharm. Ztg. 71, 834; C. 1926 II, 1959; auf die Hefe Saccharomyces cerevisiae: LÜERS, WEINFURTER, Wschr. Brau. 43, 48; C. 1926 I, 2123; vgl. a. MAMELI, Giorn. Chim. ind. appl. 8, 562; C. 1927 I, 1032; BAYO, Ar. 1929, 669; auf Sclerotinia cinerea: DUNN, C. 1926 II, 3097. Stimulierende Wirkung auf das Wachstum von Aspergillus niger: NIETHAMMER, Bio. Z. 184, 378. Einfluß des  $p_H$  auf die antiseptische Wirkung: VERMAST, Bio. Z. 125, 120; KUBODA, Bio. Z. 169, 289. Succinodehydrogenase wird durch Kaliumsalicylat gehemmt (MAHLÉN, Skand. Arch. Physiol. 58, 166; C. 1928 I, 2412).

<sup>1)</sup> Ist nicht identisch mit der ebenso benannten Verbindung  $C_{28}H_{36}O_{15}$  (H 10, 63).

## Verwendung.

Verwendung als Arzneimittel und als Konservierungsmittel s. im vorangehenden Kapitel. Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation von Salicylsäure mit Aldehyden: Höchster Farbw., D.R.P. 339495, 357757, 372933, 386733, 422910; C. 1922 IV, 51, 956; 1923 IV, 602; 1924 I, 2744; 1926 I, 2254; *Frdl.* 18, 656; 14, 1159, 1162, 1163; 15, 1250; durch Kondensation mit Benzylehlorid: KALLE & Co., D.R.P. 346384; C. 1922 II, 1140; *Frdl.* 14, 1200; durch Kondensation mit Benzylehlorid und Formaldehyd: I. G. Farbenind., D.R.P. 446999; C. 1927 II, 1403; *Frdl.* 15, 1178. Darstellung eines schwefelhaltigen Harzes durch Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd und Erhitzen des erhaltenen Produkts mit Natriumsulfid und Schwefel in Natronlauge: BAYER & Co., D.R.P. 409783; C. 1925 I, 1911; *Frdl.* 14, 1071. Über Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B. BAYER & Co., D.R.P. 367862; C. 1923 II, 633; *Frdl.* 14, 972; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 416379; C. 1925 II, 1901; *Frdl.* 14, 1500; Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 447625; C. 1927 II, 2234; *Frdl.* 15, 561; I. G. Farbenind., D.R.P. 468200; C. 1929 I, 1619; *Frdl.* 16, 1025. Überführung von Salicylsäure in Gerbstoffe durch Kondensation mit Cyclohexan, Cyclohexanol, Inden, Tetralin oder Oktahydronaphthalin: Elektrochemische Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 380593, 386012; C. 1924 I, 1730; *Frdl.* 14, 588, 592.

## Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation, durch Fällung als Blei- oder Silber-salicylat und durch die Farbreaktion mit Eisenehlorid: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 375. Nachweis auf Grund der Fluorescenz: MELLET, BISCHOFF, *Pharm. Acta Helv.* 4, 145, 148, 149; C. 1929 II, 2804; vgl. a. FABRE, *Bl. Soc. Chim. biol.* 7, 1034; C. 1926 I, 1864; BAYLE, FABRE, GEORGE, *Chim. et Ind.* 17, 189 (45 T); C. 1927 I, 3023. Nachweis durch die Farbreaktion mit Eisenehlorid neben Maltol: MERL, BEITTE, *Z. Unters. Lebensm.* 56, 472; C. 1929 I, 2252; im Wein: FRESSENTUS, GRÜNHUT, *Fr.* 60, 259; vgl. a. CHELLE, C. 1926 I, 2631; in Nahrungsmitteln: DAELS, *J. Pharm. Belg.* 3, 273; C. 1921 IV, 433; im Harn: PELLERIN, *Bl. Sci. pharmacol.* 33 [Annexes], 204; C. 1927 I, 330. Nachweis im Blutserum mit Hilfe von Eisenehlorid s. S. 32.

Die durch Eisenehlorid violett gefärbten Lösungen trüben sich bei Gegenwart von wenig Citrat oder Tartrat (vgl. H 57); bei Anwesenheit größerer Mengen schlägt die Farbe nach Gelb um (PETERSON, *Ind. eng. Chem.* 17, 1146; C. 1926 I, 1461). Analysengang zum Nachweis von Salicylsäure neben Phenolen: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* 41, 503; C. 1926 II, 76; WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 2, 249, 254; C. 1929 II, 2702, 2703; Nachweis neben anderen Säuren: R., *St., Ar.* 1927, 295; FERNANDES, GATTI, *G.* 53, 109, 113.

Salicylsäure gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure vorübergehend eine grüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 811; C. 1926 II, 925). Gibt mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe, beim Erwärmen eine grüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, beim Übersättigen mit Laugen in Gelbgrün übergeht (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* 72, 245; C. 1924 I, 692). Farbreaktionen mit Phosphormolybdänsäure-Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure: P., *Giorn. Farm. Chim.* 73, 132; C. 1924 II, 1836. Das Natriumsalz gibt mit Uranylacetat in wäßriger oder schwach salpetersaurer Lösung eine intensive orangegelbe Färbung (DUPARC, ROGOVINE, *Helv.* 11, 598). Die bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Salicylsäure mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung entstehende tiefrote Färbung geht auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung in Gelb über (CHAPIN, *J. ind. eng. Chem.* 12, 772). Das neutrale oder basische Quecksilber(II)-salz gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,48) oder Salpeterschwefelsäure eine violette Färbung, die allmählich in Rot übergeht (GUGLIELMINETTI, *Giorn. Farm. Chim.* 75, 169; C. 1926 II, 1309).

Nachweis von Salicylsäure durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Identifizierung des entstandenen Farbstoffs: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* 46, 1489, 1491; 48, 812.

Bestimmung. Salicylsäure kann mit Neutralrot als Indikator genau titriert werden (PRIDEAUX, *Soc.* 123, 1625). Mineralsäuren können neben Salicylsäure alkalimetrisch mit Tropäolin OO bestimmt werden, doch ist der Endpunkt nicht scharf (Pr., *Soc.* 123, 1628). Acidimetrische Titration des Alkalis in Natriumsalicylat mit Methylorange als Indikator unter Zusatz von Äther: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 115, 177; vgl. a. HENVILLE, *Analyst* 52, 150; C. 1927 I, 3211. Gravimetrische Bestimmung der Salze durch Abscheidung der freien Säure oder Überführung des Metalls in das Chlorid: CLARK, C. 1926 I, 3566; 1927 I, 2229. Bromometrische Titration von Salicylsäure: KOLTHOFF, *Pharm. Weekb.* 58, 699; C. 1921 IV, 319; DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20, 545; C. 1923 II, 88. Jodometrische Titration: K., *Fr.* 60, 456. Jodometrische Bestimmung mit Kaliumjodid und Salzen von p-Toluolsulfonsäure-halogenamiden: ROBERTS, *Soc.* 123, 2708. Jodometrische Bestimmung im Blutserum und anderen Körperflüssigkeiten: EVANS, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 226; C. 1923 IV, 188; HÉRISSEY, *Bl. Soc. Chim. biol.* 4, 651; C. 1924 II, 1017. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumdichromat in heißer, stark schwefel-

saurer Lösung: TAUFEL, WAGNER, *Fr.* 67, 19. Colorimetrische Bestimmung im Blutserum und anderen Körperflüssigkeiten auf Grund der Farbreaktion mit Eisenchlorid: HÉRISSEY, *J. Pharm. Chim.* [7] 26, 326; C. 1923 II, 665; vgl. a. LOBERG, *Bio. Z.* 170, 177. Zur colorimetrischen Bestimmung im Harn nach THOBURN, HANZLIK, *J. biol. Chem.* 23, 163 (E I 24) vgl. JOHNSON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 34, 437; C. 1929 II, 1191; HOLMES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 26, 297. Anwendung der Farbreaktion mit Eisenchlorid zur colorimetrischen Bestimmung von Fe(III)-Ionen: SSAGAJDITSCHNY, RAWITSCH, *Ж.* 58, 1018; C. 1927 I, 2112. Zur colorimetrischen Bestimmung mit Kupfersulfat und Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (E I 24) vgl. LEŚNIAŃSKI, *Przem. chem.* 6, 352; C. 1923 IV, 497.

#### Additionalle Verbindung der Salicylsäure.

Verbindung von Salicylsäure mit d-Campher (vgl. H 59). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 127, 2772.

#### Salze der Salicylsäure, Salicylate.

Ammoniumsalicylat  $NH_4C_7H_5O_3$  (H 59; E I 24). Phasengrenzpotentiale zwischen wäbr. Lösungen und Lösungen in Butylalkohol und Isoamylalkohol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 377, 378. Addiert unter 750 mm Druck bei 0° oder 1550 mm Druck bei 20° unter Verflüssigung etwa 1 Mol Ammoniak (BRINER, MORF, *Helv.* 11, 938). Giftwirkung auf Ratten: UNDERHILL, KAPSINOW, *J. biol. Chem.* 54, 456. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 28. — Hydroxylaminsalicylat  $NH_2 \cdot OH + C_7H_5O_3$ . Krystalle (aus Toluol + Alkohol). F: 141° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Toluol.

Lithiumsalicylate (vgl. H 59):  $LiC_7H_5O_3$ . Ist in Gegenwart von Wasser oberhalb 53° beständig (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1846). Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lithiumsalicylat in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1926, 776. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —2,26° (10,17) und 138° (75,8): S., E., *Soc.* 121, 1847, 1850. Phasengrenzpotential zwischen wäbr. Lösungen und Lösungen in Butylalkohol, Isoamylalkohol und Furfurol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 377, 378. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 286. —  $LiC_7H_5O_3 + H_2O$  (S., E.). Zur Existenz eines Hexahydrats vgl. S., E., *Soc.* 121, 1846, 1850.

Natriumsalicylate:  $NaC_7H_5O_3 + C_7H_5O_3$  (H 59). Zerfällt bei Einw. von Benzol und Äther in Natriumsalicylat und Salicylsäure (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* 127, 2382). —  $NaC_7H_5O_3$  (H 59; E I 24). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 227. Absorptionsspektrum der wäbr. Lösung: HÜNECKE, *B.* 60, 1452. Zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 m\mu$ ) violette Fluorescenz (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen 0,77° (4,94) und 137° (67,9): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1847, 1850. 1 g löst sich bei 25° in 9,33 cm<sup>3</sup> Alkohol (SCHNELLBACH, *Am. J. Pharm.* 101, 587; C. 1929 II, 2556). Lösungsvermögen wäbr. Lösungen für Borsäure: KOLTHOFF, *R.* 45, 610; DHAR, *Z. anorg. Ch.* 153, 329; für Cyclohexanol: MEYER, BEENHAUER, *M.* 53/54, 724; für Amylen, Äthylacetat, Anilin und Paraldehyd: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* 60, 1810; für Acetanilid: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 56, 898; für Kaffein: EMERY, WRIGHT, *Am. Soc.* 43, 2328; für Harnsäure: STERN, *Bio. Z.* 151, 273. Verteilung von Natriumsalicylat zwischen Äther und Wasser: BAYO, *Ar.* 1929, 673; von Kaffein und Antipyrin zwischen Chloroform und wäbr. Natriumsalicylat-Lösung bei 25°: E., *Wr.*, *Am. Soc.* 43, 2331, 2332. Verhalten als Emulgierungsmittel: KRANTZ, GORDON, C. 1929 II, 2166. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* 94, 322. Dichte und Viscosität wäbr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 177; von Lösungen in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 84. Diffusion durch eine Pergamentmembran: TERADA, *Ph. Ch.* 109, 209. Bewegung auf Wasser: KARZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* 162, 23. Hydrolytische Adsorption aus wäbr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* 45, 1111; M., *Am. Soc.* 46, 1155; vgl. a. BAYO, *Ar.* 1929, 673; an Kieselsäure-Gel: BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* 33, 682; an Silberchlorid, -bromid oder -jodid: MUKHERJEE, BASU, MUKHERJEE, *J. indian chem. Soc.* 4, 462, 463; C. 1928 I, 662. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 164; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 112; in Alkohol-Wasser-Gemischen: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 131; in absolutem und wasserhaltigem Methanol bei 25°: G., AAS, *Ph. Ch.* 112, 425; in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 84. Leitfähigkeitstitration mit Silbernitrat: KOLTHOFF, *Fr.* 61, 239; mit Quecksilber(II)-perchlorat: K., *Fr.* 61, 342. Phasengrenzpotential zwischen wäbr. Lösungen und Lösungen in Butylalkohol, Isoamylalkohol und Furfurol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 377, 378; BAUB, A., *Z. El. Ch.* 82, 548. Natriumsalicylat stabilisiert Gelatine-Lösungen (HORNE, *Biochem. J.* 18, 1107). Korrosion von Eisen durch wäbr. Natriumsalicylat-Lösung: FRIEND, *Soc.* 119, 944. Thermische Zersetzung von Natriumsalicylat a. S. 28. —

$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (H 59; E I 25). Geht bei  $20^\circ$  in das wasserfreie Salz über (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1846). Ein Monohydrat konnte entgegen den Angaben von MASSOL (*Ann. Chim.* [7] 1 [1894], 217) nicht erhalten werden. — Dinatriumsalicylat  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ . B. Durch Destillation des Mononatriumsalzes bei  $300^\circ$  unter 11 mm Druck (KAUFMANN, VOSS, B. 56, 2512).

Kaliumsalicylat  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (vgl. H 59; E I 25). Geht bei  $29^\circ$  in das wasserfreie Salz über (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1847). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) in Wasser zwischen  $-1,82^\circ$  (10,49) und  $138^\circ$  (74,8); S., E., *Soc.* 121, 1847, 1850. Phasengrenzpotentiale zwischen wäbr. Lösungen und Lösungen in Butylalkohol, Isoamylalkohol und Furfurol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 377, 378. — Rubidiumsalyliat:  $\text{RbC}_7\text{H}_5\text{O}_3 + 1(?)\text{H}_2\text{O}$ . Zur Zusammensetzung vgl. SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1847. Geht bei  $40^\circ$  in die wasserfreie Verbindung über; verändert seine Krystalleigenschaften bei  $100^\circ$ . Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) in Wasser zwischen  $-1,62^\circ$  (12,34) und  $134^\circ$  (86,4); S., E., *Soc.* 121, 1847, 1850. — Caesiumsalicylate:  $\text{CsC}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1847). —  $\text{CsC}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(?)$ . Ist beständig zwischen  $39^\circ$  und  $74^\circ$  (S., E., *Soc.* 121, 1848). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) in Wasser zwischen  $-1,83^\circ$  (16,1) und  $107,5^\circ$  (94,3); S., E., *Soc.* 121, 1847, 1850.

Kupfer(II)-salicylat  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$  (vgl. H 59; E I 25). Krystallisiert aus Alkohol und Aceton mit Krystall-Lösungsmittel (WARK, *Soc.* 1927, 1756). Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Kupfersalicylat in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1926, 776. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei  $25^\circ$  10,19 g Substanz (HAMER, BURY, *Soc.* 1927, 334). Überführungszahl in Wasser: H., B.  $\text{pH}$  wäbr. Lösungen: W., *Soc.* 1927, 1758. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf  $110^\circ$  unter Abspaltung von Säure und Bildung eines braunen basischen Salzes (W.; vgl. H 59). —  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2]$  (vgl. H 59). Blaßgrüne Krystalle. Löslich in Wasser unter rascher Hydrolyse und Bildung von Kupferhydroxyd (WARK, *Soc.* 1927, 1756). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Wasser bei  $40^\circ$  die Verbindung  $(\text{CuC}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{O}$  (S. 46) (DOAK, PACKER, *Soc.* 1928, 2768). — Silbersalicylat  $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  (H 60; E I 25). Löslichkeit in Wasser und wäbr. Borsäure-Lösungen bei  $18^\circ$ : KOLTHOFF, R. 45, 612. EMK von Silbersalicylat und Salicylsäure enthaltenden Ketten: BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 51. Einfluß von Salpetersäure, Essigsäure, Natronlauge, Dimethylanilin, Methylphenylpyrazolon und Antipyrin auf die EMK von Silbersalicylat und Salicylsäure enthaltenden Konzentrationsketten: B., GUTHE, B. 57, 843. — Über ein komplexes Glycin-Silbersalicylat vgl. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 339036; C. 1921 IV, 654; *Frdl.* 13, 1001.

Komplexe Berylliumsalicylate:  $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (ROSENHEIM, LEHMANN, A. 440, 156, 161). —  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (R., L.). —  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (R., L.). —  $\text{Ba}[\text{Be}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (R., L.). — Magnesiumsalicylat  $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (H 60). Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 290. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) blauviolett (BAYLE, FABRE, C. r. 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108). — Calciumsalicylat (H 60; E I 25). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1926, 775, 776. Verhalten als Emulgierungsmittel: KRANTZ, GORDON, C. 1929 II, 2166. — Strontiumsalicylat (vgl. H 60; E I 25). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2001.

Zinksalicylat  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (H 60). Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 471. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1926, 775, 776. — Cadmiumsalicylat  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$  (vgl. H 60; E I 25). Pulver. Unlöslich in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 433102; C. 1926 II, 2494; *Frdl.* 15, 1598). Therapeutische Anwendung: KOCHMANN, GROUVEN, *Dtsch. med. Wschr.* 51, 428; C. 1925 I, 2318; REITLER, *Wien. klin. Wschr.* 39, 949; C. 1926 II, 1766. — Quecksilbersalicylat  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$  (H 60; E I 25)<sup>1)</sup>. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) grünlich (BAYLE, FABRE, C. r. 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108). Giftigkeit für Kaninchen: WAKERLIN, LOEVENHART, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 27, 385; C. 1926 II, 1665. Bestimmung des Quecksilbergehaltes: GRIFFITH, RAMANUSKAS, *Am. J. Pharm.* 99, 242; C. 1927 II, 303; BRUNS, C. 1924 I, 2461.

„Salicylboracetat“  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{B} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  oder  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{B}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$ . B. Aus

Salicylsäure bei der Einw. von Pyroboracetat in Acetanhydrid (DIMROTH, A. 446, 120). Prismen. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit Acetanhydrid zersetzt. Beim Erwärmen mit Eisessig und wenig Wasser entsteht Bordisalicylsäure. — Bordisalicylsäure  $\text{H}[\text{B}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2]$  (E I 25). Zur Konstitution vgl. noch ROSENHEIM, B. 57, 1828. B. Durch Erwärmen von „Salicylboracetat“ (s. o.) mit Eisessig und wenig Wasser (DIMROTH, A. 446, 121). Aus Salicylsäure und Pyroboracetat in absol. Äther oder Benzol; die in Benzol-Lösung hergestellten Präparate enthalten krystallbenzol (D., A. 446, 122). MEULENHOFF (R. 44, 162) konnte nach den Angaben von FOELSIING (E I 25) keine Bordisalicylsäure erhalten.

<sup>1)</sup> Vgl. a. Hydrargyrum salicylicum, Syst. Nr. 2354 (s. E I 16, 570).



Bordisalicylsäure wird beim Erhitzen gelb und zersetzt sich ohne bestimmten Schmelzpunkt (D.). Leicht löslich in Methanol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Acetanhydrid (D.). Bordisalicylsäure läßt sich durch Strychnin in optisch-aktive Komponenten spalten (BÖSEKEN, M., *Versl. Akad. Amsterdam* 33, 25; C. 1924 I, 2501). Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in Salicylsäure und Borsäure (D.). — Salze der Bordisalicylsäure  $Me[B(C_7H_4O_3)_2]$  (H 60; E I 25). Zur Darstellung der Salze kann man ebensogut von den freien Säuren wie von ihren Salzen ausgehen (MEULENHOF, R. 44, 162); z. B. entsteht das Natriumsalz bei der Einw. von 4 Mol Salicylsäure auf 1 Mol Borax (M.) oder beim Behandeln von 1 Mol Natriumsalicylat mit 1 Mol Borsäure in konzentrierter wäßriger Lösung (ROSENHEIM, VERMEHREN, B. 57, 1338). Die Salze schmecken sehr bitter (M.). Mit Ausnahme der Schwermetallsalze sind alle Salze löslich in Alkohol und Aceton (M.). Durch viel Wasser werden sie unter Abscheidung von Salicylsäure hydrolytisch gespalten (M.). Leitfähigkeit in frisch bereiteter wäßriger Lösung: R., V., B. 57, 1340. —  $NH_4[B(C_7H_4O_3)_2]$  (H 60). Blättchen (M., R. 44, 164). —  $Li[B(C_7H_4O_3)_2]$ . Blättchen. Ziemlich schwer löslich (R., V., B. 57, 1339). —  $Na[B(C_7H_4O_3)_2]$  (H 60). Tafeln (R., V., B. 57, 1338). —  $K[B(C_7H_4O_3)_2]$  (H 60). Blättchen (R., V., B. 57, 1339; M., R. 44, 164). —  $Cu[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$ . Hell blaugrüne Krystalle (M., R. 44, 163, 164). Wird beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure wasserfrei. —  $Cu[B(C_7H_4O_3)_2]_2$ . Grüne Blättchen (M.; R., V., B. 57, 1340). —  $Ag[B(C_7H_4O_3)_2]$ . B. Aus 1 Mol Borsäure, 2 Mol Salicylsäure und 1 Mol Silbernitrat in heißer verdünnter Lösung (SCHULZ, JOERRENS, D.R.P. 388669; C. 1924 II, 403; *Frdl.* 14, 1236; vgl. a. M., R. 44, 162). Nadeln oder Blättchen (SCH., J.; M., R. 44, 164). Zersetzt sich oberhalb 200° (SCH., J.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Alkohol + Äther (SCH., J.). —  $Mg[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$  (H 60). Gibt beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser ab (M., R. 44, 164). —  $Ca[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$  (H 60). Gibt beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser ab (M., R. 44, 164). —  $Ca[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 6H_2O$ . Tafeln. Löslich in Alkohol (R., V., B. 57, 1339). — Strontiumsalz. Krystalle (M., R. 44, 164). — Bariumsalz. Tafeln (M., R. 44, 164). —  $Zn[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$  (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* 142, 109; vgl. E I 25). — Bleisalz. Nadeln (M.). —  $Mn[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$ . Hellgelbe Krystalle (BÖSEKEN, MEULENHOF, *Versl. Akad. Amsterdam* 33, 25; C. 1924 I, 2501; M., R. 44, 164). Wird beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure wasserfrei (M.). —  $Co[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$ . Lachsfarbene Krystalle (B., M., *Versl. Akad. Amsterdam* 33, 25; C. 1924 I, 2501; M., R. 44, 163, 164). Gibt das Krystallwasser über konz. Schwefelsäure ab (M.). —  $Ni[B(C_7H_4O_3)_2] \cdot 10H_2O$ . Hellgrüne Krystalle (B., M.). — Über Strychninsalze vgl. BÖSEKEN, MEULENHOF, *Versl. Akad. Amsterdam* 33, 25; C. 1924 I, 2501.

Basische Aluminiumsalicylate:  $H_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)]$ . Zur Konstitution vgl. BURROWS, WARK, *Soc.* 1928, 223. B. Aus 1 Mol Kalialaun und 2 Mol Natrium- oder Ammoniumsalicylat in heißem Wasser, aus 1 Mol Aluminiumchlorid und 2 Mol Salicylsäure in heißem Wasser, aus 2 Mol Salicylsäure und frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in verd. Alkohol oder aus 2 Mol Salicylsäure und 1 Mol Aluminiumäthylat in absol. Alkohol (B., W., *Soc.* 1928, 225). Rosa Nadeln. Schwer löslich in Wasser, reagiert gegen Lackmus sauer. 1 Mol Wasser wird bei 100° leicht abgegeben, ein zweites nur unter Schwierigkeiten. —  $Na_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)] + H_2O$ . Gelblichrosen Nadeln (B., W., *Soc.* 1928, 226). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion gegen Lackmus. Ziemlich leicht löslich in Methanol. —  $Na_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)] + 2H_2O$ . B. Beim Lösen des nachfolgenden Salzes in Wasser bei 40° und Zufügen von Alkohol (B., W., *Soc.* 1928, 227). Cremefarbiger, kristallinischer Niederschlag. —  $Na_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)] + 2CH_3 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 2 Mol Salicylsäure mit 1 Mol Aluminiumäthylat in Methanol und folgenden Zufügen von 2 Mol Natriumäthylat in Methanol (B., W., *Soc.* 1928, 226). Cremefarbige Nadeln (aus Methanol). Löst sich in Methanol unter Wärmeentwicklung. —  $Ba[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)] + H_2O$ . Blaßgelbe Krystalle (B., W., *Soc.* 1928, 227). Schwer löslich in Wasser. — Strychninsalz  $C_{21}H_{22}O_8N_2 + H_2[(C_7H_4O_3)_2Al(OH)(H_2O)]$ . Krystalle (B., W., *Soc.* 1928, 227). — Über ein basisches Aluminiumsalicylat vgl. ferner GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 354698; C. 1922 IV, 377; *Frdl.* 14, 1234; über Aluminium-lactat-salicylat vgl. HERMANIA, D.R.P. 374099; C. 1923 IV, 723; *Frdl.* 14, 1235.

Titanosalicylate:  $Ti(C_7H_4O_3)_2TiCl_6$ . B. Durch langsamen Zusatz von Titan(IV)-chlorid zu einer gesättigten Lösung von Salicylsäure in Chloroform (SCAGLIARINI, TARTARINI, *R. A. L.* [6] 4, 323). Rotes Pulver. Verändert sich an der Luft schnell unter Abgabe von Salzsäure und färbt sich dabei erst orange, dann gelb. —  $ClTi(C_7H_4O_3)_2 + HCl$  (H 60; E I 26). Geht an der Luft in Trisalicylsäure-titansäure (s. u.) über (ROSENHEIM, SORGE, B. 58, 932). — Titan-disalicylat  $Ti(C_7H_4O_3)_2$  (H 61; E I 26). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz der Disalicylsäure-oxytitansäure (S. 35) (R., S., B. 58, 933). — Trisalicylsäure-titansäure  $Ti(C_7H_4O_3)_2(C_7H_4O_3)_2$ . Gelbliches Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe, die sich bei Zusatz von konz. Säuren vertieft (R., S., B. 58, 932). Färbt sich im Chlorwasserstoffstrom rot. — Ammoniumsalz  $(NH_4)_2Ti(C_7H_4O_3)_2$ . Tiefgelbes



Syst. Nr. 1057]

Krystallpulver (R., S., B. 53, 932). Sehr beständig. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — Natriumsalz ( $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{O}_2$ )<sub>2</sub>Ti(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Goldgelbe Prismen (R., S., B. 53, 933). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Pyridinsalz (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ti(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) s. E I 20, 61. — Salze der Disalicylsäure-oxytitansäure OTi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Ammoniumsalz OTi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Titandisalicylat (S. 34) und alkoh. Ammoniak (R., S., B. 53, 933). Gelber, krystallinischer Niederschlag. In Alkohol schwerer löslich als das Ammoniumsalz der Trisalicylsäure-titansäure. — Quecksilber(II)-salz OTi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg. B. Aus Titandisalicylat (S. 34) und Quecksilber(II)-acetat in siedendem Alkohol (R., S.). Tiefgelbes Pulver. — Pyridinsalz OTi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> s. E I 20, 61. — Basisches Titansalicylat OTi(OH)(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Orangefarbene Krystalle (aus Wasser), blaßgelbe Nadeln (aus Äther) (PICHON, *J. Pharm. Chim.* [8] 9, 338; *C.* 1929 II, 1914). Löslich in Äther und Aceton. Löslich in Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung unter Abscheidung von Titanhydroxyd.

H[V(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] + 3H<sub>2</sub>O. Hellgelbe Krystalle (SCAGLIARINI, AIROLDI, *G.* 55, 47). Löslich in Kalilauge. Wird am Licht dunkel. — Über ein Natriumvanadin(III)-salicylat vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 489573; *C.* 1930 I, 2590; *Frdl.* 16, 2553.

Neutrales Wismutsalicylat (H 61) krystallisiert nach PERLING (*Ber. dtsch. pharm. Ges.* 81, 433; *C.* 1922 I, 548) in wasserfreien Prismen, nach PICON (*J. Pharm. Chim.* [8] 3, 146; *C.* 1926 II, 2614) mit 4 H<sub>2</sub>O, nach GODFRIN (*J. Pharm. Chim.* [8] 6, 51; *C.* 1927 II, 2183) mit 1—1,5 H<sub>2</sub>O. Hydrolyse durch Wasser: Pe.; Go.; vgl. dagegen Pi., *J. Pharm. Chim.* [8] 6, 307; *C.* 1928 I, 30. — Bi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + NaC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Krystalle (Go., *J. Pharm. Chim.* [8] 6, 53). Wird bei 160° wasserfrei. Zersetzt sich bei 170—175°. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt. — HO·Bi(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 1,5 H<sub>2</sub>O (vgl. H 61). Krystalle. Zersetzt sich nicht bis 220° (Go., *J. Pharm. Chim.* [8] 6, 54). — Über weitere basische Wismutsalicylate vgl. Pe., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 81, 433; *C.* 1922 I, 548; Pi., *J. Pharm. Chim.* [8] 3, 147; *C.* 1926 II, 2614; Go., *J. Pharm. Chim.* [8] 6, 55. — Pharmakologisches Verhalten von Bismutum subsalicylicum OBIC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (H 61; E I 26); GRAUZZI, *C.* 1927 I, 2846.

Molybdänsalicylate: H[MoO(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]. B. Beim Erwärmen von Natriumsalicylat mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoCl<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O in wäbr. Lösung auf 70° in Stickstoffatmosphäre (BUCKNALL, CARTER, WARDLAW, *Soc.* 1927, 518). Dunkelbraun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit brauner, in Alkalilauge mit gelber Farbe. — H[MoO(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>. B. Durch Umsetzung von Natriumsalicylat mit braunem MoOCl und nachfolgendes Trocknen des anfangs ziegelroten Niederschlags unter Luftabschluß, neben einem roten, in Wasser leicht löslichen Produkt (WARDLAW, WORMELL, *Soc.* 1927, 136). Entsteht vermutlich auch aus grünem MoOCl und Natriumsalicylat (WA., Wo., *Soc.* 1927, 138). Braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in Ammoniak und verd. Alkalien. Verändert sich beim Aufbewahren und wird dann unlöslich in Alkohol und Aceton. — MoO[MoO(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. B. Durch Umsetzung von Natriumsalicylat mit braunem MoOCl und nachfolgendes Zusatz von Pyridin zu der neben obenstehender Verbindung erhaltenen roten Lösung (WA., Wo., *Soc.* 1927, 137). Rötlich-braun. — Wolframsäuresalicylate: Na[WO<sub>3</sub>(OH)(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)]. Orangerotes, mikrokrystallines Pulver. Löslich in heißem Wasser unter Zersetzung (WEINLAND, *Mitarb.*, *Z. anorg. Ch.* 150, 202). — K[WO<sub>3</sub>(OH)(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)]. Zeigt die gleichen Eigenschaften wie das vorangehende Salz (WEI., *Mitarb.*, *Z. anorg. Ch.* 150, 203).

Uran(IV)-salicylate und Uranylsalicylate: U(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. B. Aus Salicylsäure und UCl<sub>4</sub> in wärr.-alkoh. Salzsäure (WEIL, ROSENBLUMOWNA, *Sprawozd. Inst. farm.* 1928, Nr. 1, S. 1; *C.* 1929 II, 2222). — UO(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Salicylsäure und UCl<sub>4</sub> in wärr.-alkoh. Salzsäure (LOBANOW, *Roczniki Chem.* 5, 446; *C.* 1926 II, 1390). Graugrün, mikrokrystallin. Sehr unbeständig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und konz. Säuren, unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Äther sind bräunlichrot. — UO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (vgl. E I 26). B. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit UO<sub>2</sub> in wärr. Lösung (COURTOIS, *Bl.* [4] 33, 1774). Orangegelbe Blättchen. Bis 150° beständig. Schwer löslich in Wasser mit hellroter Farbe, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol, unlöslich in absol. Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind im Dunkeln und am Licht beständig (C., *Bl.* [4] 33, 1782). — UO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Gelbe Prismen (C., *Bl.* [4] 33, 1772). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,52 g; die wärr. Lösung ist orangerot und wird beim Kochen dunkelrot. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol mit rubinroter, in Äther mit orangegelber Farbe. Ist bis 90° und im Vakuum über Schwefelsäure beständig. Gibt bei 100—150° unter geringer Zersetzung das Krystallwasser ab und färbt sich dabei erst orange, dann rot. Die gesättigten wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind im Dunkeln und am Licht beständig. — UO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Orangefarbene Krystalle. Löslich in heißem Wasser (WEIL, ROSENBLUMOWNA, *Sprawozd. Inst. farm.* 1928, Nr. 1, S. 1; *C.* 1929 II, 2222). — UO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 9H<sub>2</sub>O. Rotbraune Prismen (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 260). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Sublimiert bei 250°. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum eines rotbraunen Uranylsalicylats in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1926, 776. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] + 13H<sub>2</sub>O. Sehr leicht

löslich (CANNERI, FERNANDES, *G.* 54, 773). —  $Na_2[UO_2(C_7H_4O_3)_2] + 9H_2O$ . Orangerote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., F.). —  $K_2[UO_2(C_7H_4O_3)_2] + 10H_2O$ . Orangerote Nadeln (C., F.). Sehr leicht löslich. — Anilin- und Pyridin-Salze der Säure  $H_2[UO_2(C_7H_4O_3)_2]$  s. bei den entsprechenden Basen. — Salze der Säure  $H[UO_2(C_7H_5O_3)_2]$  (WEINLAND, HAGER, *Z. anorg. Ch.* 160, 204—208):  $NH_4[UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 9H_2O$ . Dunkelorangees Krystallpulver. —  $NH_4[UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 13H_2O$ . Hellorangees Krystallpulver. —  $K[UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 9H_2O$ . Dunkelorange. Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol mit orangeroter Farbe, unlöslich in Äther. —  $K[UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 13H_2O$ . Hellorangees Krystalle. Verwittert schnell. —  $Ba[UO_2(C_7H_5O_3)_2]_2 + 10$  und  $14H_2O$ . Orangefarbenes Krystallpulver. — Guanidinsalz  $[CH_5N_3][UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 6H_2O$ . Orangefarbenes Krystallpulver. — Methylaminsalz  $[CH_5N][UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 5H_2O$ . Hellorange gelbes Pulver, das beim Verwittern dunkler wird und über Schwefelsäure alles Krystallwasser abgibt. — Triäthylaminsalz  $[C_2H_5N_3][UO_2(C_7H_5O_3)_2]$ . Orange gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Wasser. — Salze des 3-Nitro-anilins, des o-Toluidins, des 2,4-Diamino-toluols und des Pyridins s. bei den entsprechenden Basen.

Mangansalicylate:  $NH_4[Mn(C_7H_4O_3)_2] + 4H_2O$ . Graue Krystalle (BARBIERI, *B.* 60, 2422). Löslich in Wasser und Alkohol mit brauner, in Pyridin mit grüner Farbe. Löst sich schnell in konz. Kaliumcyanid-Lösung unter Bildung von  $K_3[Mn(CN)_6]$ . Macht aus sauren Kaliumjodid-Lösungen Jod frei; die braunen Lösungen in verd. Schwefelsäure werden von Wasserstoffperoxyd, schwefliger Säure, Hydrazin und anderen Reduktionsmitteln entfärbt. — Pyridinsalz s. bei Pyridin.

Eisensalicylate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59 (Eisen), Teil B [Berlin 1932], S. 544. Zur Konstitution der Eisenverbindungen von WEINLAND, HERZ, *A.* 400, 219 (E I 26, 27) vgl. REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* 123, 183. — Eisen(II)-disalicylat (vgl. E I 26). *B.* Bei der Einw. von Salicylsäure auf Eisen in Alkohol (ZERTSCHE, SILBERMANN, VIEL, *Helv.* 8, 601). Gelb; färbt sich leicht oberflächlich grün (Z., S., V.). Löst sich langsam in Wasser und Alkohol (Z., S., V.). Bei der Autoxydation von Eisen(II)-salicylat wird ein Teil der Salicylsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt (Z., *A.* 435, 239). —  $H[Fe(C_7H_4O_3)_2] + 3H_2O$ . *B.* Bei kurzer Einw. von mit Kohlendioxyd verdünntem Sauerstoff auf Salicylsäure und Eisen(II)-sulfat in verd. Natronlauge (Z., *A.* 435, 260). Rote Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser mit blutroter Farbe. Löst sich in Alkalien mit roter bzw. gelbroter, in wäbr. Pyridin mit blutroter, in verd. Salzsäure mit violetter Farbe. Spaltet beim Kochen der wäbr. Lösung Kohlendioxyd ab. Wird durch Kaliumferrocyanid langsam zersetzt. —  $K_3[Fe(C_7H_4O_3)_2] + 1,5-2 H_2O$  (vgl. E I 26) (REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* 123, 195). —  $K[Fe(C_7H_4O_3)_2] + 4H_2O$  (E I 27) (R.). Magnetische Suszeptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] 6, 496; *C.* 1928 II, 2626.

Kobaltsalicylate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58 (Kobalt) Teil B [Berlin 1930], S. 291, 322. — Pentammin-dikobalt-trisalicylat  $[Co(C_7H_4O_3)_2][Co(NH_3)_5] + 3H_2O$ . *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salicylatotetrammin-kobalt(III)-salze (s. u.) (MORGAN, SMITH, *Soc.* 121, 1961, 2874). Aus Dinatriumsalicylat und siedender Hexammin-kobalt(II)-chlorid-Lösung (M., Sm., *Soc.* 121, 2874). Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren oder Alkalien und in organischen Lösungsmitteln. Entwickelt beim Erwärmen mit 5n-Natronlauge Ammoniak. Gibt mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure und mit Dimethylsulfat braune Lösungen. Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure unter Entwicklung von Chlor zersetzt (M., Sm.).

Salicylatotetrammin-kobalt(III)-salze  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]Ac$  und  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]Ac + HAc$ . Zur Konstitution vgl. MORGAN, SMITH, *Soc.* 121, 1957; 123, 1097. Das komplex gebundene Wasser der normalen Salze wird erst oberhalb  $135^\circ$  abgegeben (M., Sm., *Soc.* 121, 1956). Die roten Salze lösen sich in 8n-Salpetersäure mit grüner Farbe; mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich noch 1 Teil Kobalt in 6 Millionen Teilen Wasser nachweisen (M., Sm., *Soc.* 121, 1969). — Normales Chlorid  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]Cl$ . *B.* Entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Kobalt(II)-chlorid-hexahydrat, Wasserstoffperoxyd, wäbr. Ammoniak und Salicylsäure auf  $60^\circ$  (M., Sm., *Soc.* 121, 1961) oder beim Behandeln von Hydroxopentammin-kobalt(III)-chlorid mit Salicylsäure (M., Sm., *Soc.* 121, 1969). Purpurrote Tafeln und Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe unter Abgabe von Chlorwasserstoff. Entwickelt mit heißen Alkalien Ammoniak. Gibt mit Silbernitrat quantitativ Silberchlorid. —  $2[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]Cl + 3HgCl_2$ . Dunkelrote Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., *Soc.* 121, 1963). Viel schwerer löslich als das normale Chlorid. — Saures Chlorid  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]Cl + HCl + 2H_2O$ . *B.* Aus dem Dicarbonat (S. 38) und 2 n-Salzsäure (M., Sm., *Soc.* 123, 1106). Hellrote Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  (M., Sm., *Soc.* 123, 1098). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Zerfließt an der Luft unter Bildung des normalen Chlorids (s. o.). Löst sich in Wasser mit hellroter Farbe und

saurer Reaktion; beim Verdünnen der wäBr. Lösung und bei Zusatz von Alkali oder Pyridin entsteht das normale Chlorid. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + \text{HCl} + \text{HgCl}_2$ . Dunkelrote Tafeln (aus 1n-Salzsäure) (M., Sm., Soc. 123, 1107). Mäßig löslich in Wasser mit roter Farbe und stark saurer Reaktion; die Lösung wird auf Zusatz von Alkali purpurrot und gibt mit Natronlauge oder 5n-Ammoniak farblose Niederschläge. — Normales Bromid  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}$ . Dunkelrote Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 121, 1962). Leichter löslich in Wasser als das Chlorid. —  $2[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Br} + 3\text{HgBr}_2$ . Dunkelrote Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 121, 1964). Viel schwerer löslich als das normale Bromid. — Saures Bromid  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Br} + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem normalen Bromid (s. o.) und Bromwasserstoffsäure in Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1107). Dunkelrote Tafeln. Verliert das Kristallwasser bei  $75^\circ$  (M., Sm., Soc. 123, 1098). Sehr leicht löslich in Wasser mit blutroter Farbe und stark saurer Reaktion; aus der Lösung fällt Pyridin das normale Bromid. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Br} + \text{HBr} + \text{HgBr}_2$ . Bräunlichrote Tafeln (aus 1n-Bromwasserstoffsäure) (M., Sm., Soc. 123, 1107). Schwer löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. — Normales Jodid  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{I} + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure in Wasser auf das Dicarbonat (S. 38) (M., Sm., Soc. 121, 1962). Dunkelrote Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. —  $2[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{I} + \text{HgI}_2$ . Schwarzrote Prismen (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 121, 1964). Schwer löslich in Wasser. Die grüne salpetersaure Lösung färbt sich schnell gelb. — Saures Jodid  $2[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{I} + \text{HI}$ . Bräunlichrote Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 121, 1963). Die wäBr. Lösung reagiert stark sauer. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{I} + \text{HI} + \text{HgI}_2$ . Schwarzrote Tafeln (aus 1n-Jodwasserstoffsäure) (M., Sm., Soc. 123, 1107). Sehr schwer löslich in Wasser mit roter Farbe und stark saurer Reaktion. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{I} + \text{HI} + \text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Carbonat (S. 38) beim Behandeln mit Kaliumwismutjodid und Kaliumjodid in Jodwasserstoffsäure (M., Sm., Soc. 123, 1105). Braune Nadeln oder Tafeln. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{ClO}_4 + \text{HClO}_4$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und Überchlorsäure (M., Sm., Soc. 121, 1968). Rotbraune Tafeln. Beständig an der Luft. Mäßig löslich in Wasser mit tieferer Farbe und stark saurer Reaktion. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{IO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und Jodsäure (M., Sm., Soc. 121, 1964). Purpurrote Tafeln. Mäßig löslich in Wasser mit roter Farbe. Geht mit mehr Jodsäure leicht in ein saures Salz über. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{HSO}_3$ . B. Beim Einleiten von überschüssigem Schwefeldioxyd in eine Suspension des Dicarbonats (S. 38) in Wasser (M., Sm., Soc. 121, 1968). Dunkelrote Prismen (aus mit Schwefeldioxyd gesättigtem verdünntem Alkohol). Mäßig löslich in Wasser mit saurer Reaktion. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Zersetzen des Dicarbonats (S. 38) mit 10%iger Schwefelsäure (M., Sm., Soc. 121, 1965; 123, 1105). Rote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{HSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf das vorangehende Salz (M., Sm., Soc. 123, 1105). Ziegelrote Tafeln. Luftbeständig. Verliert das Wasser bei  $100^\circ$  langsam. Löst sich in Wasser mit stark saurer Reaktion und roter Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Violetrot übergeht. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Einw. von Bariumthiosulfat-monohydrat auf das Sulfat (s. o.) in warmem Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1102). Violetrote Tafeln (aus verd. Alkohol). Mäßig löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Sulfat (s. o.) und Bariumdithionat-dihydrat in Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1102). Violette Tafeln. Schwer löslich in Wasser. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{HS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und Dithionsäure (M., Sm., Soc. 123, 1105). Rote Tafeln (aus Wasser), bronzeviolette Prismen (aus verd. Alkohol). Verliert bei 4-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  nur einen kleinen Teil des Kristallwassers. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{S}_2\text{O}_8$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und Tetrathionsäure (M., Sm., Soc. 123, 1102). Violetrote Tafeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{HS}_4\text{O}_6$ . B. Bei der Einw. von mehr Tetrathionsäure auf die Lösung des vorangehenden Salzes (M., Sm., Soc. 123, 1106). Rote Tafeln. Schwer löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion und roter Farbe, die auf Zusatz von Alkali rotviolett wird. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{HSeO}_4$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und seleniger Säure in Wasser (M., Sm., Soc. 121, 1968). Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure scheidet sich rotes Selen ab. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_2$ . B. Aus dem normalen Bromid (s. o.) und Silbernitrit in Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1101). Purpurrote Blättchen. An der Luft beständig. Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe. Diazotiert leicht salzsaures Anilin. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Kobaltaminnitrat und Salicylsäure (M., Sm., Soc. 121, 1965). Brauner, sehr hygroskopischer Niederschlag. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ . B. Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf das Dicarbonat (M., Sm., Soc. 121, 1968). Rosarote Tafeln. An der Luft beständig. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{HPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und phosphoriger Säure (M., Sm., Soc. 123, 1101). Rote Tafeln. An der Luft beständig. Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe. Die wäBr. Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Quucksilber(II)-chlorid-Lösung. —  $[\text{CoC}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)_4]\text{H}_2\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Dicarbonat (S. 38) und überschüssiger phosphoriger Säure (M., Sm., Soc. 123, 1104). Dunkelrote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert sauer gegen Phenolphthalein, aber nicht gegen Methylorange oder Bromphenol-

blau. Die wäbr. Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]_2H_2PO_4$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. u.) und Phosphorsäure in Wasser bei 60° (M., Sm., Soc. 123, 1104). Hellrote Tafeln und Nadeln. Mäßig löslich in Wasser mit roter Farbe; die Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2P_2O_7 + 14H_2O$ . B. Aus dem normalen Chlorid (S. 36) und überschüssigem Silberpyrophosphat in Wasser (MORGAN, SMITH, Soc. 123, 1104). Rote Tafeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung gibt mit Silbernitrat Silberpyrophosphat. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]_2H_2P_2O_7 + 4H_2O$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. u.) und Pyrophosphorsäure (M., Sm., Soc. 123, 1104). Rosafarbene Tafeln. Leicht löslich in Wasser mit hellroter Farbe und saurer Reaktion; aus der Lösung wird durch Silbernitrat Silberpyrophosphat gefällt. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]_2Sb_2O_7 + 12H_2O$ . B. Aus dem normalen Bromid (S. 37) und Silberpyroantimonat (M., Sm., Soc. 123, 1100). Rosa Krystallpulver. Gibt bei 10-tägigem Trocknen über Calciumchlorid unter vermindertem Druck  $3H_2O$  ab; bei weiterem 7-tägigen Erhitzen auf 100° wird die Hälfte des restlichen Krystallwassers abgegeben. Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Carbonat  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2CO_3 + H_2O$ . B. Aus dem normalen Bromid (S. 37) beim Behandeln mit feuchtem Silbercarbonat (M., Sm., Soc. 121, 1967). Purpurrote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Dicarbonat  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]HCO_3$ . B. Aus dem normalen Chlorid (S. 36) und Silbercarbonat in Wasser (M., Sm., Soc. 121, 1967). Purpurrote Tafeln (aus verdünntem, mit Kohlendioxyd gesättigtem Alkohol). Mäßig löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion; die wäbr. Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlendioxyd. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2SiF_6 + 2H_2O$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Silicofluorwasserstoffsäure in Wasser (M., Sm., Soc. 121, 1965). Purpurrote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]HSiF_6$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. o.) und überschüssiger Silicofluorwasserstoffsäure (M., Sm., Soc. 121, 1968). Rote Krystalle. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2PtCl_6 + 2H_2O$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. o.) und der berechneten Menge Platinchlorwasserstoffsäure (M., Sm., Soc. 123, 1103). Rötlichbraune Nadeln, die in Tafeln übergehen. Mäßig löslich in Wasser mit roter Farbe; aus der Lösung wird durch verd. Salzsäure das folgende Salz gefällt. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]HPtCl_6 + H_2O$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. o.) und der berechneten Menge Platinchlorwasserstoffsäure (M., Sm., Soc. 123, 1108); s. a. bei dem vorangehenden Salz. Bräunlichrote Tafeln. Gibt bei 97° das Krystallwasser ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in heißer 2n-Salzsäure mit bläulichroter Farbe. — Pikrat  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2C_6H_3O_7N_3$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. o.) und Pikrinsäure (M., Sm., Soc. 121, 1966). Braunrote Prismen oder Tafeln (aus Wasser). — Oxalat  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2C_2O_4$ . B. Aus dem Carbonat (s. o.) und Oxalsäure in Wasser (M., Sm., Soc. 121, 1966). Dunkelrote Nadeln oder Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — Saures Oxalat  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]HC_2O_4$ . B. Aus dem Dicarbonat (s. o.) und Oxalsäure in Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1103). Scharlachrote Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — Salz der Dioxyweinsäure  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2C_2H_2O_6$ . B. Aus dem Carbonat (s. o.) und Dioxyweinsäure in Wasser (M., Sm., Soc. 123, 1100). Rote Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser mit roter Farbe. — Salz der Dioxymalonsäure  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2C_2H_2O_6 + 2H_2O$ . B. Aus dem normalen Chlorid (S. 36) und dem Silbersalz der Dioxymalonsäure in Wasser bei 40° (M., Sm., Soc. 123, 1100). Violetrote Tafeln.

$[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4][Co(NH_3)_2(NO_2)_2] + 2H_2O$ . B. Durch doppelte Umsetzung von normalem Salicylatotetrammin-kobalt(III)-bromid (S. 37) mit Silbertetranitrodiamminkobaltat in Wasser (MORGAN, SMITH, Soc. 123, 1103). Goldbraune, im durchfallenden Licht gelbe Tafeln. Mäßig löslich in Wasser mit rötlichbrauner Farbe. Quecksilber(I)-nitrat fällt daraus Quecksilbertetranitrodiamminkobaltat aus. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4(H_2O)]_2[Co(CN)_6] + 1,5H_2O$ . B. Aus Salicylatotetrammin kobalt(III)-dicarbonat (s. o.) und der entsprechenden Menge Kobalt(III)-cyanid (M., Sm., Soc. 123, 1103). Violetrote Tafeln (aus Wasser). Wird erst bei 130° wasserfrei (M., Sm., Soc. 123, 1098). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $[CoC_7H_4O_3(NH_3)_4]_2H_2[Co(CN)_6] + 4H_2O$ . B. Aus Salicylatotetrammin kobalt(III)-dicarbonat (s. o.) und der berechneten Menge Kobalt(III)-cyanid (M., Sm., Soc. 123, 1108). Rosa Tafeln. Wird bei 97° wasserfrei (M., Sm., Soc. 123, 1098). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe und stark saurer Reaktion.

Disalicylato-diäthylendiamin-kobalt(III)-salicylat  $[Coen_2(C_7H_5O_3)_2]C_7H_5O_3$ . B. Beim Behandeln von trans-Dichloro-diäthylendiamin kobalt(III)-chlorid mit Silberoxyd in Wasser und Versetzen des Filtrats mit überschüssiger Salicylsäure (MORGAN, SMITH, Soc. 125, 2000, 2004). Bläuvioletrosa Nadeln. Unlöslich in Wasser. Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine purpurrote Färbung. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure das Ausgangsmaterial.

Salicylato-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze  $[Coen_2(C_7H_4O_3)]Ac$ . Zur Konstitution vgl. MORGAN, SMITH, Soc. 125, 1999. B. Das Chlorid entsteht beim Behandeln von trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid mit Silberoxyd in Wasser und Versetzen des Filtrats mit Salicylsäure, neben geringen Mengen der vorangehenden Verbindung (M., Sm., Soc. 125, 2000). Die Spaltung in optisch-aktive Formen wurde mit [d- bzw. l-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure durchgeführt. — dl-Reihe: Normales Chlorid  $dl-[Coen_2(C_7H_4O_3)(H_2O)]Cl + H_2O$ . Purpurrote

Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 125, 2000). Spaltet bei 100° nur 1 H<sub>2</sub>O ab. Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe und neutraler Reaktion. Gibt mit Eisen(III)-chlorid keine, mit 5n-Salpetersäure eine intensiv grüne Färbung. — dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl + HgCl<sub>2</sub>. B. Aus dem normalen Chlorid (S. 38) und Quecksilber(II)-chlorid in Wasser (M., Sm., Soc. 125, 2001). Aus den optisch-aktiven Komponenten (M., Sm.). Purpurrote Tafeln oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in 5n-Salzsäure. — Saures Chlorid dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)Cl + HCl + 3H<sub>2</sub>O. Scharlachrote Tafeln (M., Sm., Soc. 125, 2003). An der Luft beständig. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Gibt mit wenig Wasser oder wäbr. Pyridin das normale Chlorid. — dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Br + HgBr<sub>2</sub>. B. Aus dem Carbonat (s. u.), Bromwasserstoffsäure und Quecksilber(II)-bromid in Wasser (M., Sm., Soc. 125, 2001). Purpurrote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und warmer 10n-Bromwasserstoffsäure. Wird von 3,3n(?) - Säure unter Abspaltung von Salicylsäure und Bildung von trans-Dibromo diäthylendiamin kobalt(III)-bromid zersetzt. — dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]I + HgI<sub>2</sub>. B. Aus dem normalen Chlorid (S. 38) und Natrium-quecksilber(II)-jodid in Wasser (M., Sm., Soc. 125, 2001). Dunkelrote Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — Normales Nitrat dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]NO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Aus dem Carbonat (s. u.) und 2n-Salpetersäure (MORGAN, SMITH, Soc. 125, 2001). Dunkelrote, hygroskopische Nadeln. Spaltet bei 100° 2H<sub>2</sub>O ab. — Saures Nitrat dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>. Dunkelrote Tafeln (M., Sm., Soc. 125, 2003). An der Luft beständig. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Gibt mit Salpetersäure eine intensiv grüne Färbung. — Carbonat dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Aus dem normalen Chlorid (S. 38) und überschüssigem Silbercarbonat in Wasser (M., Sm., Soc. 125, 2001). Violettrote Tafeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser mit dunkelroter Farbe. Reagiert gegen Methylorange und Bromphenolblau alkalisch. — Dicarbonat dl-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. B. Beim Einleiten von Kohlendioxid in eine konzentrierte wäbrige Lösung des Carbonats (M., Sm., Soc. 125, 2004). Rote Tafeln. Leichter löslich in Wasser als das Carbonat; die dunkelrote Lösung reagiert neutral gegen Lackmus und Phenolphthalein, alkalisch gegen Methylorange und Bromphenolblau. — d-Reihe: d-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl + HgCl<sub>2</sub>. B. Aus dem l-Campher-β-sulfonat und Natrium-quecksilber(II)-chlorid (M., Sm., Soc. 125, 2003). [α]<sub>670,8</sub>: +45° (Wasser). — d-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Br + HgBr<sub>2</sub>. [α]<sub>670,8</sub>: +38° (Wasser) (M., Sm., Soc. 125, 2003). — Salz der l-Campher-β-sulfonsäure d-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)]C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S + 2H<sub>2</sub>O. [α]<sub>670,8</sub>: +33° (Wasser) (M., Sm., Soc. 125, 2002). — l-Reihe: l-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl + HgCl<sub>2</sub>. B. Aus dem d-Campher-β-sulfonat und Natrium-quecksilber(II)-chlorid (M., Sm., Soc. 125, 2002). Purpurrote Prismen (aus Wasser). Leichter löslich in Wasser als die dl-Form. [α]<sub>670,8</sub>: -46° (Wasser; p = 2). l-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Br + HgBr<sub>2</sub>. Schwarzrote Tafeln (aus Wasser) (M., Sm., Soc. 125, 2003). Leichter löslich in Wasser als die dl-Form. [α]<sub>670,8</sub>: -38° (Wasser). — Salz der d-Campher-β-sulfonsäure l-[Coen<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)]C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S + 2H<sub>2</sub>O. Rote Tafeln (M., Sm., Soc. 125, 2002). [α]<sub>670,8</sub>: -41,3° (Wasser; p = 2).

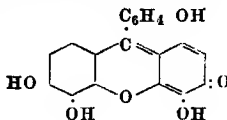
Nickelsalicylat Ni(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Bei 25° lösen 1000 g Wasser 70,04 g (JONES, BURY, *J. phys. Chem.* 32, 1272). Überführungszahl des Kations in Wasser bei 25°: J., B.

#### Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Salicylsäure.

„Tetrasalicylid“ (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (H 62; E I 27). Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *J. pr.* [2] 105, 162. — B. Neben wenig Polysalicylid beim Erhitzen von Salicylsäurechlorid oder Salicylsäurechlorid unter 20 mm Druck auf 110—180° (A., RIEPENKÖGER, A. 439, 3).

Polysalicylid (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (H 62; E I 27). B. Beim Schmelzen von Acetylsalicylsäure (PAOLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 3, 404; C. 1922 I, 125). Über Bildung von polymeren Salicyliden aus Acylsalicylsäuren vgl. ferner P., SCHEIBA, R. A. L. [5] 31 I, 379, 380. Polysalicylid entsteht auch in geringer Menge neben Tetrasalicylid beim Erhitzen von Salicylsäurechlorid oder Salicylsäurechlorid unter 20 mm Druck auf 110—180° (ANSCHÜTZ, RIEPENKÖGER, A. 439, 3).

„Pyrogallol-salicylein“ C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub> (H 63). Die Bezeichnung Pyrogallol-salicylein wird von SEN, SINGAR (*J. indian chem. Soc.* 1, 166; C. 1925 I, 1994) für die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2568) gebraucht.



#### Funktionelle Derivate der Salicylsäure.

a) Derivate, in denen nur die Hydroxylgruppe verändert ist.

2-Methoxy-benzoesäure, Salicylsäure-methyläther, O-Methyl-salicylsäure C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H (H 64; E I 27). Trennung von Salicylsäure durch Fällen der 2-Methoxy-benzoesäure aus der wäbr. Lösung der Natriumsalze mit Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat: CATTELAÏN, *Bl.* [4] 41, 115. Zur Trennung von Salicylsäure über die Calciumsalze (H 64) vgl. MELDRUM, SHAH, *Soc. Sec.* 123, 1987, 1991. — F: 100,5° (M., SH., Soc. 123, 1991), 101,5° (BILMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 282). Rhythmische Krystallisation beim Erstarren der Schmelze: SOUBERT,

*Koll.-Z.* 85, 220; *C.* 1925 I, 941. Verteilung von 2-Methoxy-benzoesäure zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 88, 1960, 1972.

Bei der Einw. von Thionylchlorid entstehen neben 2-Methoxy-benzoylchlorid geringere Mengen 2-Methoxy-benzoesäure-anhydrid (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 339). Gibt mit Brom in wäbr. Lösung (BILLMANN, LUND, *A. ch.* [9] 18, 282) oder in essigsaurer Lösung (MELDRUM, SHAH, *Soc.* 128, 1985) 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure. Liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid bei -5° bis -8° etwa 48% 5-Nitro-, 27% 4-Nitro- und 25% 3-Nitro-2-methoxy-benzoesäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1653, 1656). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (3%  $SO_3$ ) auf 50° 2-Methoxy-benzoesäuresulfonsäure-(5) (M., SH., *Soc.* 128, 1991). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 110—120° 5-Sulfo-salicylsäure-dimethylester, nicht näher beschriebene 2-Methoxy-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(5) sowie geringe Mengen Salicylsäure-methylester und Salicylsäuremethylester-sulfonsäure-(5) (SIMON, FRÉREJACQUE, *C. r.* 177, 535; FR., *A. ch.* [10] 14 [1930], 180, 192). Bei Einw. von Trichloracetonitril in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man N-Trichloracetyl-2-methoxy-benzamid (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1763, 1770). Überführung in ein alkalilöliches Harz durch Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 357758; *C.* 1922 IV, 956; *Frdl.* 14, 1159. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 512. — Gibt mit einer 10%igen Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in rauchender Salpetersäure (D:1,48) eine blasse Violettfärbung (GUGLIELMINETTI, *Giorn. Farm. Chim.* 75, 169; *C.* 1926 II, 1309).

Ammoniumsalz  $NH_4C_8H_7O_3$ . In trockener und feuchter Luft beständig (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* 45, 3000). Bei 20° lösen 100 g Wasser 38,25 g, 100 g Methanol 17,85 g, 100 g Alkohol 4,82 g. — Natriumsalz. Dichte und Viscosität wäbr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 177.

**2-Äthoxy-benzoesäure, O-Äthyl-salicylsäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 64). Zur Bildung durch Verseifen des Äthylesters mit siedendem Barytwasser vgl. HERRMANN, *A.* 429, 169. — F: 19—22° (H.). — Überführung in ein sodalöliches Harz durch Kondensation mit Formaldehyd unter Druck bei 140—150°: Höchster Farbw., D.R.P. 358401; *C.* 1922 IV, 956; *Frdl.* 14, 1160. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 512.

**2-Isobutyloxy-benzoesäure, O-Isobutyl-salicylsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Über Bildung beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol vgl. GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 768.

**2-Phenoxy-benzoesäure, O-Phenyl-salicylsäure, Diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 65; E I 28). *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (SUTER, *Am. Soc.* 51, 2584). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-benzoesäure mit Kaliumacetat und Natriumacetat in Gegenwart von Kupferpulver auf 245—255° (ROSENMUND, HARMS, *B.* 58, 2229). — F: 113—114° (R., H.). — Beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-oxyd auf 130—140° entstehen kernmercurierte Verbindungen (BAYER & Co., D.R.P. 407669; *C.* 1925 I, 1807; *Frdl.* 14, 1371).

**2-[2,5-Dichlor-phenoxy]-benzoesäure, 2'.5'-Dichlor-diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_8O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2,5-Dichlor-phenol und 2-Chlor-benzoesäure mit methylalkoholischer Kalilauge und Kupferpulver auf 170° (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 104, 95). — Krystalle (aus Benzol). F: 120—124°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol. — Kondensiert sich in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu 1,4-Dichlor-xanthon.

**2-o-Tolyloxy-benzoesäure, O-o-Tolyl-salicylsäure, 2'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 66). Zur Bildung nach ULELMANN, SLOKASOW (*B.* 88, 2113) vgl. ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* 55, 684. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad Disalicylsäure (S. 44).

**2-m-Tolyloxy-benzoesäure, O-m-Tolyl-salicylsäure, 3'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 66). Liefert bei der Einw. von alkal. Permanganatlösung Diphenyläther-dicarbon-säure-(2.3') (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1737, 1740).

**2-p-Tolyloxy-benzoesäure, O-p-Tolyl-salicylsäure, 4'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 66). F: 126° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1737). — Gibt mit Permanganat in alkal. Lösung Diphenyläther-dicarbon-säure-(2.4'). —  $AgC_{14}H_{11}O_3$ . Krystallinisches lichtempfindliches Pulver.

**2-Benzoyloxy-benzoesäure, O-Benzyl-salicylsäure**  $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 66; E I 28). *B.* Durch Kochen des Äthylesters mit alkoh. Alkalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 407 669; C. 1925 I, 1807; *Frdl.* 14, 1371). — Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 130° bis 140° eine kernmercurierte Verbindung.

**2-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoesäure, O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung von O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-[4-nitro-benzylester] mit Kaliumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1949). — Krystalle (aus Aceton). F: 166—168°. Löslich in heißem Aceton und Alkohol.

**2-Acetoxy-benzoesäure, Acetylsalicylsäure, Aspirin**  $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 67; E I 28). *B.* Aus Salicylsäure und Acetylchlorid in Gegenwart von Titan(IV)- oder Zinn(IV)-chlorid (REHLEN, D.R.P. 463 518; C. 1929 I, 2236; *Frdl.* 16, 405). Aus Salicylsäure und Acetanhydrid in Gegenwart geringer Mengen Pyridin (BAYER & Co., D.R.P. 386 679; C. 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 1239) oder bei Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure (FERNÁNDEZ, TORRES, *An. Soc. españ.* 21, 23; C. 1923 III, 1261; MANICKE, GRIGEL, *Ar.* 1926, 323). Beim Kochen von Salicylsäure mit Äthylidendiäacetat (AUER-Ges., D.R.P. 421 021; C. 1926 I, 1717; *Frdl.* 15, 1426). Beim Behandeln von Salicylsäure mit Keten in Äther (VAN ALPHEN, *R.* 44, 839). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Eisessig auf ca. 90° (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 771). — Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 156; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, Bd. I [New York 1947], S. 124.

Tafeln (aus Isoamylalkohol). Monoklin (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 367; C. 1927 I, 259). Einfluß von Essigsäure und Salicylsäure auf die Krystallform: G. F: 135° ± 0,2° (CARSWELL, *J. am. pharm. Assoc.* 16, 306; C. 1927 II, 687), 135° (korr.) (CAPPELLI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 2, 300; C. 1920 III, 339). Zur Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Krystallisationsmittel vgl. CAPP., *Giorn. Chim. ind. appl.* 2, 300, 379; C. 1920 III, 339, 793; HAYMAN, WAGENER, HOLDEN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 388; C. 1925 II, 1520; CARSWELL. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 859,3 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnstein* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 127, 2772.

Löslichkeit bei 14° in Wasser (0,0320 Mol/l) und in Antipyrin-Lösung: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 56, 899. Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Chloroform sowie zwischen Wasser und Toluol: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1955, 1966; zwischen Wasser und Xylol: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 220; zwischen Wasser und Äther: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 619; Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 19°: KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 76. Schmelzpunkte von Gemischen mit Salicylsäure: CAPPELLI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 2 [1920], 293. Kryoskopisches Verhalten der Gemische mit Acetanilid bzw. Phenacetin in Essigsäure und der Gemische mit Pyramidon in Acetophenon: ANGELETTI, *Ann. Chim. applic.* 17, 315; C. 1927 II, 2289. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* 45, 790. — Acetylsalicylsäure hemmt die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd (DUNAWEA, *Farmac. Z. Charkow* 1928 Nr. 3, 23; C. 1928 II, 2323). Hemmende Wirkung des Natriumsalzes auf die Oxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 692.

Über die Zersetzung von Acetylsalicylsäure beim Aufbewahren vgl. VALENTIN, LIEBER, *Apoth. Ztg.* 41, 567; C. 1926 II, 2001; JONES, *Chemist Druggist* 95, 749; C. 1922 IV, 469; DEL ROSARIO, VALENZUELA, *Philippine J. Sci.* 20, 15; C. 1922 IV, 519. Beim Schmelzen von Acetylsalicylsäure entstehen Salicylsäure, Essigsäure und Polysalicylid (S. 39) (PAOLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 3, 404; C. 1922 I, 125). Zur Bildung von Anhydrierungsprodukten und Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen auf 250° (vgl. H 67) vgl. auch KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* 1929, 559. Zur Spaltung bei der Vakuumdestillation (E I 28) vgl. ANSCHÜTZ, *J. pr.* [2] 105, 159. Verseifungsgeschwindigkeit in Soda- und Natriumdicarbonat-Lösung: DOTT, *Pharm. J.* 122, 302, 355; C. 1929 I, 2796; II, 911. Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in 97%igem Alkohol + Aceton bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 43, 1676. Wird durch stark verd. Salzsäure langsam verseift (GRAF, *Pharm. Ztg.* 73, 126; C. 1928 I, 1549). Oxydation durch Chromschwefelsäure in Gegenwart und Abwesenheit von Quecksilber(II)-sulfat: FLORENTIN, *Bl.* [4] 35, 229; von Silbernitrat: CORDEBARD, MICHEL, *Bl.* [4] 43, 104. Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 5-Acetyl-salicylsäure (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 89). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat Methylacetat, 5-Sulfo-salicylsäure-dimethylester und eine rote Verbindung, die sich in Alkalilauge mit violetter Farbe löst (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] 14 [1930], 193 Anm. 2). Beim Behandeln eines Gemisches von Acetylsalicylsäure und Glycerin mit Chlorwasserstoff entstehen Salicylsäure, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dichlorhydrin und andere Produkte (HUMNICKI, *Bl.* [4] 45, 283). — Verhalten gegen eine Reihe von pharmazeutisch verwendeten Verbindungen: SNIDOW, LANGENHAN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 701; C. 1926 I, 1598.



Überblick über die pharmakologische Wirkung und therapeutische Verwendung von Acetylsalicylsäure siehe bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 513—531; FLIPPI, *Boll. chim.-farm.* 62, 513; C. 1924 I, 70. Zur pharmakologischen Wirkung vgl. ferner BRISTOWE, *Brit. med. J.* 1920 II, 399; C. 1920 III, 651.

Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 2, 249; C. 1929 II, 2702. Bestimmung von Acetylsalicylsäure durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20, 545; C. 1928 II, 88. Bestimmung durch Verseifung: ASTRUC, *J. Pharm. Chim.* [7] 8, 5; C. 1913 II, 622; FERNANDEZ, TORRES, *An. Soc. españ.* 21, 24. Vergleich verschiedener Bestimmungsverfahren: HARRISON, *J. Assoc. agric. Chemists* 9, 278; C. 1926 II, 2467. Bestimmung neben Kaffein, Phenacetin und anderen Verbindungen: PAUL, *J. Assoc. agric. Chemists* 8, 25; C. 1924 II, 2686; neben Kaffein und Cinchophen: EMERY, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 19; C. 1928 I, 1797. Bestimmung von Acetylsalicylsäure in Aspirinabletten: BOUVET, *Bl. Sci. pharmacol.* 28, 467; C. 1922 II, 722; ROSENTHALER, *P. C. H.* 66, 629; C. 1926 I, 1468. Bestimmung von freier Essigsäure in Acetylsalicylsäure: SMITH, *Pharm. J.* 105, 90; C. 1921 II, 88.

Lithiumsalz (H 68; E I 29). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 1926, 776. — Natriumsalz (H 68; E I 29). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 112. — Berylliumsalz  $Be_2O(C_6H_7O_4)_2$ . Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (EINHORN, *Bulet.* 7, 100; C. 1926 I, 2895).  $D^{15}$ : 1,098. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol; löslich in Wasser. Löslich in warmen Mineralsäuren außer Salzsäure; unlöslich in Ammoniak. — Magnesiumsalz  $Mg(C_6H_7O_4)_2 + 3 H_2O$  (E I 29). B. Durch Einw. von Acetylsalicylsäure auf Magnesiumhydroxyd in Methanol oder auf Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in Aceton oder wäbr. Aceton (GERNGROSS, KAST, D.R.P. 393481; C. 1924 II, 1023; *Frdl.* 14, 1240). Über therapeutische Anwendung (Apyron) vgl. WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 396. — Calciumsalze:  $Ca(C_6H_7O_4)_2 + 2 H_2O$  (Kalmopyrin) (E I 29). Therapeutische Wirkung: NEMETZ, *Wien. klin. Wschr.* 39, 422; C. 1926 II, 262. —  $Ca(C_6H_7O_4)_2 + 4 H_2O$  (vgl. E I 29). Gibt an der Luft bald  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser ab und zersetzt sich unter Bildung von Salicylsäure und Essigsäure (SCHOORL, *Pharm. Weekb.* 62, 1166; C. 1926 I, 723). — Eisensalz  $Fe_2(C_6H_7O_4)_2(OH)_2$ . B. Aus Natriumacetylsalicylat und Eisen(III)-chlorid in Wasser (WEINLAND, HERGET, *Ar.* 1924, 182). Dunkel fleischrotes Pulver. Zersetzt sich in der Wärme.

**2-Chloracetoxy-benzoessäure, O-Chloracetyl-salicylsäure**  $C_6H_7O_4Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Natriumacetylsalicylat mit Chloracetylchlorid in Äther (KAUFMANN, THOMAS, *Ar.* 1924, 117; vgl. HAHN, LOOS, *B.* 51 [1918], 1437). — Pulver (aus Äther + Petroläther). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer unter Kühlung das Ammoniumsalz und das Hydrochlorid der Glycylsalicylsäure.

**2-Propionyloxy-benzoessäure, Propionylsalicylsäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Natriumacetylsalicylat und Propionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (PAOLINI, SCALBA, *R. A. L.* [5] 31 I, 380). — Blättchen (aus Petroläther). F: 95°. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Propionsäure und Bildung eines Polysalicylids (P., S.). Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Kalilauge: KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 74. — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Propionylsalicylsäure: K.

**O-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-salicylsäure**  $C_{10}H_9O_4Br = CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 68). B. Aus  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und Salicylsäure in Pyridin unter Kühlung (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 232). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Wird von Laugen bei mäßigem Erwärmen leicht verseift.

**2-Butyryloxy-benzoessäure, Butyrylsalicylsäure**  $C_{11}H_{12}O_4 = C_4H_9 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog Propionylsalicylsäure (PAOLINI, SCALBA, *R. A. L.* [5] 31 I, 380). — Blättchen (aus Petroläther). F: 85°. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Buttersäure und Bildung eines Polysalicylids.

**O-[ $\alpha$ -Brom-butyryl]-salicylsäure**  $C_{11}H_{11}O_4Br = C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog O-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-salicylsäure (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

**2-Isovaleryloxy-benzoessäure, Isovalerylsalicylsäure**  $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_2)_3CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 30). Die von DALIETOS (*Ar.* 1928, 327) aus Salicylsäure und Isovaleriansäureanhydrid dargestellte, als Isovalerylsalicylsäure bezeichnete Verbindung (F: 225°) hat nicht diese Konstitution (MILORIS, *Bl.* [5] 2 [1935], 2135). — Isovalerylsalicylsäure schmilzt übereinstimmend mit der älteren Angabe bei 95° (M.). — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Isovalerylsalicylsäure: KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 75.



**O- $[\alpha$ -Brom-isovaleryl]-salicylsäure**  $C_{12}H_{13}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog O- $[\alpha$ -Brom-propionyl]-salicylsäure (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90,5°.

**Trimethylacetyl-salicylsäure**  $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Salicylsäure und Trimethylacetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAYER & Co., D.R.P. 337733; *C.* 1921 IV, 312; *Frdl.* 18, 779). — Blättchen (aus Eisessig). F: 135°.

**Caproylsalicylsäure**  $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Salicylsäure und Caproylchlorid in Pyridin unter Kühlung (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Scharf schmeckende Nadeln oder Schuppen (aus Benzol oder Alkohol). F: 70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74.

**Caprylsalicylsäure**  $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Scharf schmeckende Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74. — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Caprylsalicylsäure: K., *Z. ang. Ch.* 40, 75. Caprylsalicylsäure reizt die Schleimhäute. Narkotische Wirkung des Natriumsalzes auf Blutegel: K., *Z. ang. Ch.* 40, 77.

**Lauroylsalicylsäure**  $C_{19}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Fast geschmacklose Nadeln (aus Alkohol). F: 77,5°. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74. — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Lauroylsalicylsäure: K., *Z. ang. Ch.* 40, 75.

**Myristoylsalicylsäure**  $C_{21}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Salicylsäure mit Myristoylchlorid in Pyridin (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74. — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Myristoylsalicylsäure: K., *Z. ang. Ch.* 40, 75.

**Palmitoylsalicylsäure**  $C_{23}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Salicylsäure und Palmitoylchlorid in Pyridin (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73° bis 74°. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74.

**Stearoylsalicylsäure**  $C_{25}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 78). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 88°. — Wird durch kalte Sodalösung nicht gespalten. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Kalilauge: K., *Z. ang. Ch.* 40, 74. — Geschwindigkeit der Ausscheidung von Salicylsäure im Harn nach Verabreichung von Stearoylsalicylsäure: K., *Z. ang. Ch.* 40, 75.

**2-Benzoyloxy-benzoesäure, Benzoylsalicylsäure**  $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 68; E I 30). F: 133° (PAOLINI, SCALBA, *R. A. L.* [5] 81 I, 380). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Benzoesäure und Polysalicylidbildung (P., Sc). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 531.

**Succinylidalsalicylsäure, Bernsteinsäure-bis-[2-carboxy-phenylester]**, Diaspirin  $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 68; E I 30). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 533.

**Terephthalidalsalicylsäure, Terephthalsäure-bis-[2-carboxy-phenylester]**  $C_{22}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid und Natriumsalicylat in siedendem Benzol (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1237). — Die aus verd. Alkohol umgelöste Verbindung zersetzt sich von ca. 180° an ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Wird durch Alkalien sehr leicht verseift.

**2-Carboxy-phenoxyessigsäure-amid, Salicylsäure-O-essigsäureamid**  $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt der von MERRIMAN (*Soc.* 103, 1844) als Salicylamid-O-essigsäure (E I 46) beschriebenen Verbindung zu (ZOFIN, TSCHECHIKOWADSE, *Z. obšč. Chim.* 8, 17; *C.* 1933 II, 2124).

**Acetoxyacetyl-salicylsäure, Acetylglykolyal-salicylsäure**  $C_{11}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 31). *B.* Beim Aufbewahren von Natriumsalicylat mit Acetylglykolsäure-

chlorid in Benzol (KAUFMANN, KAUFMANN, *B.* 55, 287). — Nadeln (aus Benzol), die an der Luft zerfallen. F: 103—104°. Löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform, schwer in Wasser. — Wird durch warmes Wasser hydrolysiert.

**Diphenyläther-dicarbonensäure-(2,2'), Disalicylsäure, Anhydrosalicylsäure**  $C_{14}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von *o-o*-Tolyl-salicylsäure mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* 55, 684). — Nadeln (aus Acetylentetrachlorid). F: 230° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigsäure, löslich in heißem Äther, Paraldehyd, Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Essigester und Pyridin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° oder mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr auf 170° Xanthon-carbonsäure-(4). — Kupfersalz  $CuC_{14}H_8O_5$ . Blaßgrüner Niederschlag. Löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Silbersalz  $Ag_2C_{14}H_8O_5$ . Krystalliner Niederschlag. — Calciumsalz  $CaC_{14}H_8O_5 + H_2O$ . Körnig-krystalliner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Glycylsalicylsäure**  $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Ammoniumsalz und das Hydrochlorid entstehen beim Behandeln von Chloracetylsalicylsäure mit alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer unter Kühlung (KAUFMANN, THOMAS, *Ar.* 1924, 117). — Hydrochlorid  $C_9H_9O_4N + HCl$ . Krystalle. F: 70°. Leicht löslich in Wasser. — Ammoniumsalz  $NH_4C_9H_9O_4N$ . Süß schmeckende Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

**Hippurylsalicylsäure**  $C_{16}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln von Hippurylchlorid mit Natriumsalicylat in Benzol (KAUFMANN, THOMAS, *Ar.* 1924, 118). — Krystalle (aus Benzol). F: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser.

**Phosphorsäure-methylester-[2-carboxy-phenylester], Methyl-[2-carboxy-phenyl]-phosphat**  $C_8H_9O_6P = CH_3 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Phosphorsäuremonomethylester-salicylsäure-anhydrid (S. 56) und anderen Produkten bei der Umsetzung von Natriumsalicylat mit 1 Mol Monomethylphosphat (GAUTRELET, *C. r.* 176, 1774). — Rhombische Krystalle. F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in ca. 400 Tln. Wasser. — Pharmakologische Wirkung: G.

b) Derivate der Salicylsäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe oder der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe entstanden sind.

**Salicylsäure-methylester, Methylsalicylat, Wintergrünöl**  $C_8H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 70; E I 31). *V. s.* bei Salicylsäure S. 25. — *B.* Entsteht aus Salicylsäure und Methanol (H 70) in guter Ausbeute bei mehrstündigem Erwärmen mit Kieselsäuregel auf dem Wasserbad (KOROLEW, *Z. chim. Promysl.* 4, 547; *C.* 1927 II, 2174). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit methylschwefelsaurem Kalium (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* 177, 535).

$D_n^\circ$ : 1,1738 (POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2128. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäbr. Lösung: HÜNECKE, *B.* 60, 1452. Absorption im Ultrarot zwischen 0,75 und 14  $\mu$ : W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 140, 259. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Methylsalicylat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 2, 363; 3, 227; *C.* 1928 I, 2694; 1929 I, 840; KATZ, *Z. anorg. Ch.* 41, 332. Teal-Lumineszenzspektrum: McVICKER, MARSH, STEWART, *Am. Soc.* 46, 1355. Fluoreszenzspektrum des Dampfes bei 110° und 13 mm Druck: MARSH, *Soc.* 125, 420. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 m\mu$ ) grünlich (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 108). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMB, *Am. Soc.* 42, 2003.

Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Methylsalicylat und anorganischen Salzen in 50%igem Alkohol bei 20°: WRIGHT, *Soc.* 1926, 1205. Erhöht den Gefrierpunkt eines Nicotin-Wassergemisches (WRIGHT, *Soc.* 127, 2335). Ebulioskopisches Verhalten in Trichloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr 23, S. 14; *C.* 1928 I, 166. Siedepunkt und Zusammensetzung binärer azeotroper Gemische mit Methylsalicylat s. in Tabelle 1. Oberflächenspannung einer 0,36%igen wäbrigen Lösung bei 16°: EDWARDS, *Soc.* 127, 746. Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794. Adsorption der Dämpfe an Tierkohle: ALEXEW-JEWSKI, *ж.* 55, 417; *C.* 1925 II, 642. Tyndall-Kegel der wäbr. Lösung: TRAUPE, KLEIN, *Koll. Z.* 29, 236; *C.* 1922 I, 233. Beugung von Röntgenstrahlen in Gemischen von Methylsalicylat mit 2-Nitro-benzaldehyd: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 3, 332; *C.* 1929 I, 2951. Konduktometrische Titration von Methylsalicylat mit 1n-Natronlauge in 60%igem Alkohol: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 112, 189. — Über den Einfluß von Methylsalicylat auf die Isomerisierung von Pinen zu Camphen vgl. KONDAKOW, *Parf. mod.* 19, 219; *C.* 1927 I, 193.

Tabelle 1. Methylsalicylat enthaltende binäre Azeotrope.

| Komponente                             | KP <sub>760</sub><br>° | Gew.-%<br>Methyl-<br>salicylat | Komponente                          | KP <sub>760</sub><br>° | Gew.-%<br>Methyl-<br>salicylat |
|--|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| p-Dibrom-benzol <sup>4)</sup> . . .    | 219,4                  | 25                             | Terpineol <sup>1)</sup> . . . . .   | 216,0                  | ca. 37                         |
| ω.ω.ω-Trichlor-toluol <sup>3)</sup> .  | 220,75                 | ca. 3                          | Glykol <sup>4)</sup> . . . . .      | 188,8                  | 52                             |
| 2-Nitro-toluol <sup>3)</sup> . . . . . | 221,65                 | ca. 14                         | Glycerin <sup>3)</sup> . . . . .    | 221,4                  | 92,5                           |
| Citronellol <sup>3)</sup> . . . . .    | 220,5                  | —                              | Acetamid <sup>1)</sup> . . . . .    | 205,8                  | 71                             |
| Geraniol <sup>3)</sup> . . . . .       | 222,2                  | 97                             | Propionamid <sup>3)</sup> . . . . . | 210,55                 | 66                             |
| Menthol <sup>1)</sup> . . . . .        | 216,25                 | 15                             |                                     |                        |                                |

<sup>1)</sup> LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 45 [1925], 173, 288. — <sup>2)</sup> L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 [1927], 25. — <sup>3)</sup> L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 16, 19, 55, 116. — <sup>4)</sup> L., *R.* 47, 15, 16.

Beim Erhitzen von Methylsalicylat im Rohr auf 340—350° entstehen neben Anisol und Kohlendioxyd (vgl. H 70) geringere Mengen Phenol, Äthylen, wenig Kohlenoxyd und harzige Produkte (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] 89, 665). Liefert beim Hydrieren unter Druck in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd bei 280° ohne Lösungsmittel Phenol und harzige Produkte, in Methanol Cyclohexanol (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 1344; *B.* 59, 2031). Relative Geschwindigkeit der Bromierung mit Brom in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634. Liefert bei der Einw. von Wismutnitrat 3-Nitro-salicylsäure-methylester (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* 59, 203). Geschwindigkeit der Verseifung in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von 0,1 n-Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* 43, 170, 173. Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in siedendem Eisessig entsteht 3-Acetoxymercuri-2-oxy-benzoessäuremethylester (SCHOELLER, SCHRAUTH, HUETER, *B.* 53, 639). Bei Belichtung einer Lösung von Methylsalicylat in Chlorpikrin entsteht 5-Chlor-salicylsäure-methylester neben geringen Mengen Oxalsäure, Ammoniumtetraoxalat und harzigen Produkten (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 83 I, 477). Liefert beim Kochen mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriummethylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-methylester, in überschüssiger Natriumäthylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-äthylester und in überschüssiger Natriumbutylat-Lösung den entsprechenden Äther des Salicylsäure-butylesters (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 617). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat 5-Sulfo-salicylsäure-dimethylester und andere Produkte (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* 177, 534; *Fr.*, *A. ch.* [10] 14 [1930], 180, 192). Durch Kochen mit Triphenylcarbinol und Verseifen des entstandenen Esters mit siedender Essigsäure + Jodwasserstoffsäure erhält man 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) und wenig Triphenylmethan (BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 634). Gibt beim Erwärmen mit Glycerin und Natriummethylat in Pyridin ein Gemisch von Glycerinsalicylaten (E. FISCHER, *B.* 53, 1640). Beim Einleiten von Keten in eine ätherische Methylsalicylat-Lösung entsteht 2-Acetoxy-benzoessäure-methylester (VAN ALPHERN, *R.* 44, 839). Gibt beim Erhitzen mit Benzolsulfonsäure-benzylester auf 150° 6-Oxy-3-benzyl-benzoessäure-methylester und wahrscheinlich geringe Mengen 2-Oxy-3-benzyl-benzoessäure-methylester (FÖLDI, *B.* 61, 1614).

Oxydation durch Methylenblau in Gegenwart von Pilzoxidasen: LUTZ, *C. r.* 189, 63. Über enzymatische Oxydation vgl. auch CLAMICIAN, GALIZZI, *G.* 52 I, 5. Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen: NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* 55, 660. — Überblick über die pharmakologische Wirkung und therapeutische Verwendung s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 537. Über die toxische Wirkung auf Mäuse und Kaninchen s. auch KASE, *Bio. Z.* 205, 22; vgl. K., SEKI, *Bio. Z.* 205, 28.

Methylsalicylat gibt mit einer 10%igen Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in rauchender Salpetersäure eine rotviolette Färbung, die in Violett übergeht (GUGLIELMINETTI, *Giorn. Farm. Chim.* 75, 169; *C.* 1926 II, 1309). Gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure vorübergehend eine grüne Färbung (LEWINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 812; *C.* 1926 II, 925). Nachweis als O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-methylester: LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618. Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und spektroskopische Charakterisierung des entstehenden Farbstoffes: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 811. Bestimmung durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20, 547; *C.* 1928 II, 88.

Lithiumsalz LiC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Tafeln (aus Äthylacetat), die beim Erhitzen allmählich Wasser verlieren und bei ca. 278° schmelzen (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* 127, 2384). Löslich in Toluol. — Natriumsalz. Löslich in Methylsalicylat, unlöslich in Toluol (S., B., *Soc.* 127, 2384, 2382). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — NaC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (?) (ist vielleicht nur ein Gemisch). B. Bei der Einw. von Natrium auf überschüssiges Methylsalicylat S., B., *Soc.* 127, 2382). F: 144°. — Kupfersalze: Cu(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus CH<sub>3</sub>·O·CuC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>

(s. u.) und Methylsalicylat in wasserfreiem Aceton (DOAK, PACKER, *Soc.* 1928, 2768). Grün. Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aceton. Ist in Abwesenheit von Wasser bis 100° beständig (D., P., *Soc.* 1928, 2765). —  $Cu(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Zur Konstitution vgl. D., P., *Soc.* 1928, 2764. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt. B. Aus Kupferacetat und Methylsalicylat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (D., P., *Soc.* 1928, 2766). Grüne Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich ab 115°. Löslich in Aceton, Methylsalicylat und Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, 80%igem Alkohol und kaltem Wasser. Spaltet im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schneller Wasser und Methylsalicylat ab. Wird durch siedendes Wasser vollständig zu Methylsalicylat und Kupferhydroxyd bzw. -oxyd hydrolysiert. Bei längerer Einw. von feuchter Luft bei 100—105° entsteht  $HO \cdot CuC_8H_7O_2$  (s. u.), beim Behandeln mit Methanol im Soxhlet-Apparat erhält man  $CH_3 \cdot O \cdot CuC_8H_7O_2$  (s. u.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht erst Kupferäthylat, dann Kupferoxyd. Wird durch Mineralsäuren vollständig zersetzt. —  $HO \cdot CuC_8H_7O_2$ . B. s. bei dem Salz  $Cu(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . —  $(CuC_8H_7O_2)_2O$ . B. Beim Schütteln von Natriumkupfer(II)-salicylat (S. 33) mit Dimethylsulfat in Wasser bei 40° (D., P., *Soc.* 1928, 2768). Beim Erhitzen von  $HO \cdot CuC_8H_7O_2$  an trockener Luft auf 100—105° (D., P., *Soc.* 1928, 2767). Grün. —  $CH_3 \cdot O \cdot CuC_8H_7O_2$ . Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (D., P., *Soc.* 1928, 2767). B. s. bei dem Salz  $Cu(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Blau. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Methanol, Äther und Aceton. Wird beim Kochen mit Wasser in Methylsalicylat, Methanol und Kupferoxyd gespalten, beim Erhitzen an feuchter Luft auf 100—105° entsteht  $HO \cdot CuC_8H_7O_2$ . Wird durch Mineralsäuren zersetzt. — Aluminiumsalz  $Al(C_8H_7O_2)_3$ . B. Beim Kochen von 3 Mol Methylsalicylat mit 1 Mol Aluminiummethylat in Methanol (BURROWS, WARR, *Soc.* 1928, 228). Braune Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Titansalz  $Ti(C_8H_7O_2)_4 \cdot TiCl_3$ . B. Aus Methylsalicylat und Titan(IV)-chlorid in Chloroform (SCAGLIARINI, TARTARINI, *R. A. L.* [6] 4, 323). Rote Krystalle. Verändert sich an der Luft. — Zirkonsalze:  $ClZr(C_8H_7O_2)_2$ . B. Beim Kochen von Zirkonchlorid mit Methylsalicylat in Benzol (JANTSCH, *J. pr.* [2] 115, 20). Ziemlich unbeständige gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 222—225°. Löslich in Benzol und Chloroform. —  $Cl_2Zr(C_8H_7O_2)_2$ . B. Aus Methylsalicylat und Zirkonchlorid in Äther (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* 40 [1907], 812; JANTSCH, *J. pr.* [2] 115, 20). Prismen (J.). —  $C_8H_7O_2 + ZrCl_4$ . B. Aus Methylsalicylat und Zirkonchlorid in Äther bei —10° (JANTSCH, *J. pr.* [2] 115, 20). Schuppen. Unbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. — Über ein Pyridinsalz des Uranyl-salicylsäuremethylesters s. bei Pyridin. — Zinnsalz  $Cl_2SnC_8H_7O_2$  (E I 32). Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin: PFEIFFER, *B.* 60, 115. — Nickelsalze:  $Ni(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . B. Durch Mischen einer alkoh. Methylsalicylat-Lösung mit einer wäßr. Nickel(II)-chlorid-Lösung und Neutralisieren mit konz. Ammoniak (DOAK, PACKER, *Soc.* 1928, 2768). Hellgrüne Krystalle. Löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform und Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser  $HO \cdot NiC_8H_7O_2$ , beim Behandeln mit siedendem Methanol  $CH_3 \cdot O \cdot NiC_8H_7O_2$  und reagiert analog mit Alkohol. —  $Ni(C_8H_7O_2)_2 + 2NH_3$ . B. Aus Nickel(II)-chlorid und Methylsalicylat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (D., P., *Soc.* 1928, 2769). Existiert in zwei labilen Formen und einer stabilen Form; die labilen Formen gehen in der Mutterlauge schnell in die stabile über. Purpurrote Krystalle. Unlöslich in Alkohol, Methanol, Aceton, Äther und Chloroform. Löslich in kaltem Wasser mit je nach der Konzentration blauer oder grüner Farbe. Gibt beim Kochen mit Wasser Methylsalicylat,  $HO \cdot NiC_8H_7O_2$  und Ammoniak. —  $HO \cdot NiC_8H_7O_2$ . B. s. bei den beiden vorangehenden Salzen. Grün (D., P., *Soc.* 1928, 2768). —  $CH_3 \cdot O \cdot NiC_8H_7O_2$ . B. Beim Kochen von  $Ni(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$  mit Methanol (D., P., *Soc.* 1928, 2768). Grün. Löslich in Chloroform, unlöslich in Aceton. —  $C_2H_5 \cdot O \cdot NiC_8H_7O_2$ . Löslich in Chloroform, unlöslich in Aceton (D., P., *Soc.* 1928, 2768). Grün.

2-Methoxy-benzoesäure-methylester, O-Methyl-salicylsäure-methylester  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 71; E I 32). Wird durch 4-stdg. Erhitzen unter Druck auf 400—430° nicht verändert (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] 39, 665).

2-Allyloxy-benzoesäure-methylester, O-Allyl-salicylsäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 33). B. Durch Kochen von Natrium-salicylsäuremethylester mit Benzolsulfonsäure-allylester in Alkohol (FÖLDI, *B.* 58, 1840).

2-Phenoxy-benzoesäure-methylester  $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 72). Beim Erhitzen mit Quecksilberacetat auf 140—150° entsteht eine kernmercurierte Verbindung (BAYER & Co., D.R.P. 413835; C. 1925 II, 611; *Frdl.* 15, 1610).

O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$ . B. Aus Salicylsäure-methylester und 4-Nitro-benzylbromid in Natriummethylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618). Entsteht auch aus Salicylsäure-äthylester oder -butylester und 4-Nitro-benzylbromid bei Verwendung überschüssiger Natriummethylat-Lösung (L., R.).— Krystalle (aus Alkohol). F: 128,2°.

**2 - Acetoxy - benzoessäure - methylester, Acetylsalicylsäure - methylester**  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 73; E I 33). *B.* Beim Einleiten von Keten in eine äther. Methylsalicylat-Lösung (VAN ALPHEN, *B.* 44, 839).

**2-Benzoyloxy-benzoessäure-methylester, Benzoylsalicylsäure-methylester**  $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 73). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 543.

**Diphenyläther-dicarbonssäure-(2.2')-dimethylester, Disalicylsäure-dimethylester**  $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Schütteln von Disalicylsäure (S. 44) mit Dimethylsulfat in 1n-Kalilauge (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* 55, 685). — Nadeln (aus Methanol). F: 65,5°.

**Glycylsalicylsäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glycylchlorid-hydrochlorid und dem Kaliumsalz des Salicylsäure-methylesters in siedendem Benzol (KAUFMANN, THOMAS, *Ar.* 1924, 118). — Nadeln (aus Methanol). F: 195° (Zers.). Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch heißes Wasser, Säuren oder Alkalien leicht gespalten.

**Salicylsäure-äthylester, Äthylsalicylat**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 73; E I 34). *B.* In guter Ausbeute beim Erwärmen von Salicylsäure mit einem geringen Überschuß von Alkohol und der äquivalenten Menge Schwefelsäure bei Gegenwart von Aluminiumsulfat auf 100° (KOTAKE, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* 1, 65; *C.* 1928 II, 1545). Beim Kochen von Salicylsäure mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Sodalösung (FINZI, *Ann. Chim. applic.* 15, 49; *C.* 1925 I, 2491). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* 94, 414. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 2,5  $\mu$ : SMITH, BOORD, *Am. Soc.* 48, 1515, 1517. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 m\mu$ ) grünlich (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 87, 108). Siedepunkt und Zusammensetzung binärer azeotroper Gemische mit Äthylsalicylat s. in Tabelle 2. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Alkohol bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 188, 36).

Tabelle 2. Äthylsalicylat enthaltende binäre Azeotrope.

| Komponente                                 | Kp <sub>760</sub><br>° | Gew.-%<br>Äthyl-<br>salicylat | Komponente                           | Kp <sub>760</sub><br>° | Gew.-%<br>Äthyl-<br>salicylat |
|--|------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| n-Decylalkohol <sup>1)</sup> . . . . .     | 230,5                  | 48                            | Acetamid <sup>2)</sup> . . . . .     | 209,2                  | 59,8                          |
| Geraniol <sup>2)</sup> . . . . .           | 228,5                  | 40                            | Propionamid <sup>2)</sup> . . . . .  | 214,0                  | ca. 50                        |
| $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol <sup>1)</sup> | 218,0                  | 43                            | Benzoessäure <sup>2)</sup> . . . . . | 233,85                 | 94                            |
| Thymol <sup>2)</sup> . . . . .             | 235                    | 65                            | o-Phenetidin <sup>2)</sup> . . . . . | 232,2                  | 17                            |
| Glykol <sup>2)</sup> . . . . .             | 190,7                  | 48,5                          | Safrol <sup>2)</sup> . . . . .       | 233,65                 | 88                            |
| Glycerin <sup>2)</sup> . . . . .           | 230,5                  | 89,7                          |                                      |                        |                               |

<sup>1)</sup> LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 45 [1925], 290. — <sup>2)</sup> L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 15, 17, 18, 19, 55, 118. — <sup>3)</sup> L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 19, 112.

Relative Geschwindigkeit der Bromierung mit Brom in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634. Siedendes Äthylsalicylat löst Berylliumcarbonat unter Bildung eines alkohollöslichen amorphen Berylliumsalzes (vielleicht  $Be_2O(C_2H_5O_2)_2 + H_2O$ ) (ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* 449, 161). Gibt beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat auf 180° 3-Acetoxymercuri-2-oxy-benzoesäure-äthylester (SCHOELLER, SCHRAUTH, HUETEB, *B.* 53, 641). Liefert bei der Umsetzung mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-äthylester, in überschüssiger Natriummethylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-methylester (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 617). Beim Kochen mit 30%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140—160° entsteht ein Harz, das zur Herstellung von Lacken geeignet ist (Höchster Farbw., D. R. P. 364044; *C.* 1923 II, 922; *Frdl.* 14, 1161). Gibt beim Behandeln mit 2-Amino-phenol bei 200° geringe Mengen 2-[2-Oxy-phenyl]-benzoxazol (SKRAUP, MOSEB, *B.* 55, 1090). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 543. — Nachweis als O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-äthylester: LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618. Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und spektroskopische Charakterisierung des entstandenen Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 811. — Über ein basisches Berylliumsalz s. o. — Aluminiumsalz  $Al(C_2H_5O_2)_3$ . *B.* Beim Kochen von 3 Mol Äthylsalicylat mit 1 Mol Aluminiumäthylat in Alkohol (BURROWS, WARK, *Soc.* 1928, 228). Braune Krystalle.

**Salicylsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester]**  $C_6H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Glykolchlorhydrin und etwas Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 188571; *C.* 1907 II, 1468; *Frdl.* 8, 1006). — Gibt mit Natriumjodid in siedendem Alkohol Salicylsäure- $[\beta$ -jod-äthylester] (Höchster Farbw., D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1242).

**Salicylsäure- $[\beta$ -jod-äthylester]**  $C_6H_5O_2I = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ . *B.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylat mit 2-Chlor-1-jod-äthan auf  $140^\circ$  (Höchster Farbw., D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1242). Durch Veresterung von  $\beta$ -Jod-äthylalkohol mit Salicylsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad oder mit Salicylsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in Benzol unter Kühlung (Höchster Farbw.). Aus Salicylsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] durch Kochen mit Natriumjodid in Alkohol (Höchster Farbw.). Beim Verseifen von Acetylsalicylsäure- $[\beta$ -jod-äthylester] mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Höchster Farbw.). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 180—183°.

**2-Methoxy-benzoessäure-äthylester, O-Methyl-salicylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 74; E I 34). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in 70%igem und 95%igem Alkohol bei  $30^\circ$ : BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Salicylsäure-äthylester oder -methylester und 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $125^\circ$ .

**2-Acetoxy-benzoessäure-äthylester, Acetylsalicylsäure-äthylester**  $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 75; E I 34). *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-äthylester mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). —  $D^{20}$ : 1,148; Viscosität bei  $20^\circ$ : V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 572.

**Acetylsalicylsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester]**  $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol in der Kälte (Höchster Farbw., D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1242). — Krystalle (aus Benzol). *F.*:  $62^\circ$ .

**Acetylsalicylsäure- $[\beta$ -jod-äthylester]**  $C_{11}H_{11}O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ . *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und  $\beta$ -Jod-äthylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol in der Kälte (Höchster Farbw., D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1242). Aus Acetylsalicylsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] und Natriumjodid in siedendem Alkohol (Höchster Farbw.). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*:  $37$ — $38^\circ$ .

**Butyrylsalicylsäure-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-äthylester mit Butyrylchlorid (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). —  $Kp_{15}$ :  $172$ — $174^\circ$ ;  $D^{15}$ : 1,102 (V., W., *Ph. Ch.* 118, 14, 17). Viscosität bei  $20^\circ$ : V., W., *Ph. Ch.* 118, 14. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 14; *Phys. Z.* 25, 572.

**Chaulmoogroylsalicylsäure-äthylester**  $C_{27}H_{40}O_4 = C_2H_5 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid (E II 9, 60) und Äthylsalicylat bei  $160$ — $180^\circ$  (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 35, 408; *C.* 1923 II, 1324). — Krystalle. *F.*:  $48$ — $51^\circ$ . — Zersetzt sich in der Wärme.

**Phthalsäure-bis-[2-carbäthoxy-phenylester], Phthalyldisalicylsäure-dläthylester**  $C_{28}H_{28}O_8 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 2 Mol Kalium-salicylsäure äthylester und 1 Mol Phthalyldichlorid in siedendem Benzol (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Krystalle. *F.*:  $56^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Benzol.

**Isophthalsäure-bis-[2-carbäthoxy-phenylester], Isophthalyldisalicylsäure-dläthylester**  $C_{28}H_{28}O_8 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Nadeln. *F.*:  $90^\circ$ .

**Terephthalsäure-bis-[2-carbäthoxy-phenylester], Terephthalyldisalicylsäure-dläthylester**  $C_{28}H_{28}O_8 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Krystalle. *F.*:  $165^\circ$ . Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**Salicylsäureäthylester-O-essigsäureamid**  $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Diese Konstitution kommt der von MERRIMAN (*Soc.* 99, 912; 103, 1841) als Salicylsäureamid-O-essigsäureäthylester (E I 46) formulierten Verbindung zu (ZOFIN, TSCHCHIKOWADSE, *Z. obšč. Chim.* 3, 17; *C.* 1933 II, 2124). — *F.*:  $164$ — $165^\circ$ .

**Diphenyläther-dicarbonensäure-(2,2')-dläthylester, Disalicylsäure-dläthylester**  $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Umsetzung von Disalicylsäure-dichlorid (S. 55) mit Alkohol (ANSCHÜTZ, CLAASSEN, *B.* 55, 685). — Öl.  $Kp_{15}$ :  $220^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Acetylen-tetrachlorid.

**Salicylsäure - [ $\beta$ ,  $\beta'$ -dichlor-isopropylester], Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dichlorhydrin- $\beta$ -salicylat**  $C_{10}H_{10}O_5Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . Diese Konstitution kommt der H 76 als Salicylsäure- $[\beta$ ,  $\gamma$ -dichlor-propylester] oder Salicylsäure- $[\beta$ ,  $\beta'$ -dichlor-isopropylester] beschriebenen Verbindung zu (HUMNICKI, *Bl.* [4] 45, 277). — *B.* Aus Salicylsäurechlorid und Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dichlorhydrin, zuletzt auf dem Wasserbad (H., *Bl.* [4] 45, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46—48°. — Beim Erhitzen mit Blei(II)-jodid auf 140—150° entsteht ein öliges Produkt.

**Salicylsäure - [ $\beta$ -chlor- $\beta'$ -jod-isopropylester]**  $C_{10}H_{10}O_5ClI = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2I$ . *B.* Durch längeres Kochen von Salicylsäure- $[\beta$ ,  $\beta'$ -dichlor-isopropylester] mit 2 Mol Natriumjodid in trockenem Aceton (Labor. REUMELLA BOAS, D.R.P. 511093; *C.* 1931 II, 1718; *Frdl.* 16, 2423; vgl. dagegen HUMNICKI, *Bl.* [4] 45, 277). — Krystalle (aus Methanol). F: 57° (Labor. R. B.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Methanol, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton (Labor. R. B.). — Therapeutische Verwendung: Labor. R. B.

**Salicylsäure- $[\beta$ ,  $\beta'$ -dijod-isopropylester], Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dijodhydrin- $\beta$ -salicylat**  $C_{10}H_{10}O_5I_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2I)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Jodwasserstoff in ein Gemisch von Salicylsäure und Glycerin auf dem Wasserbad (HUMNICKI, *Bl.* [4] 45, 278). Aus Salicylsäurechlorid und Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dijodhydrin (H., *Bl.* [4] 45, 279). — Braunes Öl (nicht ganz rein erhalten). Zersetzt sich bei der Destillation unter 12 mm Druck.  $D^{20}$ : 2,61. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

**Acetylsalicylsäure - [ $\beta$ ,  $\beta'$ -dijod-isopropylester]**  $C_{12}H_{12}O_4I_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2I)_2$ . *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dijodhydrin bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1242). — Gelbliches, zähes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar.

**Salicylsäure-butylester, Butylsalicylat**  $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Salicylsäure mit Butylalkohol und konz. Schwefelsäure (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 35, 408; *C.* 1928 II, 1324). — F: — 5,9°;  $Kp_{760}$ : 259—260° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 507; *C.* 1928 I, 27);  $Kp_{10}$ : 136—138° (S., W.). Biegung von Röntgenstrahlen in flüssigem Butylsalicylat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 3, 227; *C.* 1929 I, 840. — Liefert beim Behandeln mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumbutylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-butylester, in überschüssiger Natriummethylat-Lösung O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-methylester (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618). — Nachweis als O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-butylester: L., R. Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und spektroskopische Charakterisierung des entstandenen Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-butylester**  $C_{18}H_{19}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Salicylsäurebutylester oder -methylester und 4-Nitro-benzylbromid in Natriumbutylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 618). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 92°.

**Chaulmoogroylsalicylsäure-butylester**  $C_{25}H_{44}O_4 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Chaulmoograsäurechlorid (E II 9, 60) mit Butylsalicylat auf 180—190° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 35, 409; *C.* 1928 II, 1324). — Krystalle. F: 49—50°. Zersetzt sich in der Wärme.

**Salicylsäure-isoamylester, Isoamylsalicylat**  $C_{12}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$  (H 76; E I 36).  $Kp_{10}$ : 143—145° (PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 58, 121; *C.* 1926 I, 3634).  $D_4^{20}$ : 1,0526;  $n_D^{20}$ : 1,5065 (P., GR.). Fluoresciert bei Ultraviolett-Beleuchtung ( $\lambda = 365 \mu\mu$ ) violettblau (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 108). Sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe, schwer in flüssigem Ammoniak (DE CARLI, *G.* 57, 351). — Gibt bei mehrstündigem Einleiten von Bromwasserstoff in der Siedehitze Isoamylbromid(?) und Phenol (SÆON, *C. r.* 187, 131). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HUBEN. Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 545. Keimtötende Wirkung: P., GR. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 29.

**Salicylsäure-[d-octyl-(2)-ester], [d-Octyl-(2)]-salicylat, Salicylat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols**  $C_{18}H_{32}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2)_7 \cdot [CH_2]_1 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Salicylsäuremethylester auf eine Lösung von etwas Natrium in rechtsdrehendem sek.-n-Octylalkohol bei 130—140° unter Durchleiten von trockener Luft (RULE, MILES, MCGILLIVRAY, *Soc.* 1929, 2279). — Öl.  $Kp_{10}$ : 170°.  $D_4^{20}$ : 1,009.  $[M]_{589}^{20}$ : + 90,9° (unverdünnt), + 105° (Alkohol; c = 5), — 21,5° (Natriumäthylat-Lösung; c = 5), — 24,4° (Kaliumäthylat-Lösung; c = 5) (R., M., McG., *Soc.* 1929, 2275). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösungen in Alkohol und Kaliumäthylat-Lösung: R., M., McG., *Soc.* 1929, 2281. Miscbar mit organischen Flüssigkeiten.

**2-Methoxy-benzoesäure-[1-octyl-(2)-ester], 2-Methoxy-benzoat des 1-Methyl-n-hexyl-carbinols**  $C_{16}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylchlorid und linksdrehendem sek.-n-Octylalkohol in Pyridin (RULE, NUMBERS, *Soc.* 1926, 2121). — Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 187,5°.  $D_4^{20}$ : 1,0004;  $D_4^{25}$ : 0,9824;  $D_4^{30}$ : 0,9699;  $D_4^{35}$ : 0,9513.  $[\alpha]_D^{20}$ : —12,59°;  $[\alpha]_D^{25}$ : —14,12°;  $[\alpha]_D^{30}$ : —15,45°;  $[\alpha]_D^{35}$ : —16,66°;  $[\alpha]_D^{40}$ : —17,18° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90°: R., N.

**Salicylsäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-salicylat, Salimenthol**  $C_{17}H_{24}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (H 76). *B.* Aus Salicylsäurechlorid und 1-Menthol (RULE, McGILLIVRAY, *Soc.* 1929, 405). — Viscoses Öl.  $Kp_{0,5}$ : 156°.  $D'$  zwischen 20° (1,0467) und 100° (0,9877): R., Mc G., *Soc.* 1929, 408.  $[M]_{D_5}^{20}$ : —333,2° (unverdünnt), —299° (Alkohol;  $c = 5$ ), —267° (Natriumäthylat-Lösung;  $c = 5$ ), —286° (Piperidin;  $c = 5$ ) (R., Mc G., *Soc.* 1929, 403, 408). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 100° und der Lösungen in Alkohol, Natriumäthylat-Lösung und Piperidin bei ca. 20°: R., Mc G., *Soc.* 1929, 408. Bei Zimmertemperatur mischbar mit absol. Alkohol, Benzol und Petroläther; löslich im 6-fachen Volumen 96%igem Alkohol und 7-fachen Volumen absol. Methanol (R., Mc G., *Soc.* 1929, 404). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 546.

**Acetylsalicylsäure-1-menthylester, Menthospirin**  $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (E I 37). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 546.

**Salicylsäure - bornylester, Bornylsalicylat**  $C_{17}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (H 76). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 547. Über therapeutische Anwendung vgl. a. WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 396. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 56.

**Salicylsäure-phenylester, Phenylsalicylat, Salol**  $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 76; E I 37). *B.* Zur Bildung beim Erhitzen von Salicylsäure (H 76) auf 250—350° vgl. KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *B.* 53, 192. Zur Bildung aus Salicylsäure und Phenol unter der Einw. von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid (H 76) vgl. MAGIDSON, KROL, *C.* 1928 I, 40; CHEMNITZ, *P. C. H.* 68, 795; *C.* 1928 I, 903. — Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, *Synthetic Organic Compounds* [London 1925], S. 134.

Krystallhabitus in Abhängigkeit von der Temperatur: MÖLLER, *Zbl. Min.* [A] 1925, 138; *C.* 1925 II, 172. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* 57, 469, 481; *Ph. Ch.* 102, 331. Rhythmische Krystallisation beim Erstarren der Schmelze: SCHUBERT, *Koll.-Z.* 35, 219; *C.* 1925 I, 941. Einflüsse auf die Orientierung der Krystalle: SCHUBNIKOW, LÄMMLIN, *Z. Kr.* 65, 298. Spontane Krystallisation der unterkühlten Schmelze in Abhängigkeit von Schmelztemperatur und -dauer: HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] 43, 92; *C.* 1922 I, 994. Krystallisation unterkühlter Schmelzen durch Anlegen eines Feldes von 50—80 kV: SCHAUM, SCHEIDT, *Z. wiss. Phot.* 25, 363; *C.* 1928 II, 1188. Lineare Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze zwischen —20° und +40°: POLLATSCHKE, *Ph. Ch.* [A] 142, 296; der stabilen Modifikation unter hohen Drucken: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* 119, 335. Zur Keimbildung der 3. Modifikation (E I 37) vgl. a. HASS. Zur Temperatur an der Grenze fest/ flüssig während der Krystallisation der unterkühlten Schmelze vgl. P. Schmelzpunkt der stabilen Modifikation: 41,9° (kort.) (WINKLER, *Ar.* 1928, 49), 42,0° (HASS.). Spezifische Wärme: 0,264 cal/g (POLLATSCHKE, *Ph. Ch.* [A] 142, 296). Schmelzwärme: 21,7 cal/g (P.). Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 127, 2772. Fluoresciert bei Ultraviolet-Bestrahlung grünlichblau (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 108). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Löslichkeit in Benzol bei verschiedenen Temperaturen: LOSKIT, *Ph. Ch.* 134, 158. Einfluß auf die Mischbarkeit von Phenol und Wasser: BOUTARIC, NABOT, *C. r.* 176, 1619; *J. Chim. phys.* 20, 485. Thermische Analyse des Systems mit Naphthalin (Eutektikum bei 24,5° und 78,8% Salol), mit cis-Terpinhydrat (E I 6, 754) (Eutektikum bei 39° und 97% Salol): ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* 77, Nr. 4, 3; *C.* 1928 I, 2845; mit Benzoesäure- $\beta$ -naphthylester (Eutektikum bei 34° und 86,9 Gew.-% Salol): A., *Ann. Chim. applic.* 17, 269; *C.* 1927 II, 1571; mit N-Methyl-acetanilid (Eutektikum bei 29° und 79% Salol): A., *Giorn. Farm. Chim.* 77, Nr. 4, 3; *C.* 1928 I, 2845; mit Methylviolett (Eutektikum bei 33,2° und 77% Salol): TAMMANN, LAASS, *Z. anorg. Ch.* 172, 73. Ausbreitung auf Wasser: RAMDAS, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* 10, 1; *C.* 1926 II, 1935. Einfluß auf die Erstarrung von Gelatine: POPOFF, SEISOFF, *Bio. Z.* 156, 100. Konduktometrische Titration von Phenylsalicylat mit 1 n-Natronlauge in 60%igem Alkohol: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 112, 188. Elektroosmotisches Verhalten von Salzsäure und Natronlauge gegen Phenylsalicylat: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* 3, 312; *C.* 1927 I, 1930. Verhalten von Phenylsalicylat-Tropfen in elektrischen Feldern: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] 82, 632.



Liefert bei der Vakuumdestillation vorwiegend  $\alpha$ -Disalicylid und weniger  $\beta$ -Disalicylid (Syst. Nr. 2767) (ANSCHÜTZ, *J. pr.* [2] 105, 159). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (H 77) entsteht neben Xanthon wenig 2-Phenoxy benzoessäure-phenylester (MAGIDSON, *B.* 58, 430 Anm.). Beim Erhitzen unter Druck auf 400—420° erhält man Xanthon, Phenol und wenig Diphenyläther (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] 89, 666). Spaltet bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd ab (VAN DER HAAR, *R.* 48, 1171). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634. Siedendes Phenylsalicylat löst größere Mengen Berylliumcarbonat unter Bildung eines Beryllium enthaltenden amorphen, in Alkohol löslichen Pulvers (ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* 440, 161). Beim Kochen von 20 Tln. Phenylsalicylat mit 10 Tln. 30%iger Formaldehyd-Lösung und 1 Tl. konz. Schwefelsäure erhält man ein gelbliches festes Harz, das sich leicht in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol löst (Höchster Farbzw., D.R.P. 364044; *C.* 1928 II, 922; *Frdl.* 14, 1162). Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol auf 200° 2-[2-Oxy-phenyl]-benzoxazol (v. AUWERS, JORDAN, *B.* 58, 36). — Übersicht über die pharmakologische Wirkung und therapeutische Verwendung s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 548.

Phenylsalicylat gibt mit einer 10%igen Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in rauchender Salpetersäure eine dunkelviolette Färbung (GUGLIELMINETTI, *Giorn. Farm. Chim.* 75, 169; *C.* 1926 II, 1309). Gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung, die über Grün in Blaugrün umschlägt und allmählich in Rosa übergeht (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 812; *C.* 1926 II, 925). Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 2, 249; *C.* 1929 II, 2702. — Nachweis als 2-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoessäure-phenylester: LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 616. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 378. Bestimmung durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20, 547; *C.* 1928 II, 88. Bestimmung von Phenylsalicylat in Arzneimitteln: EMERY, *Ind. eng. Chem.* 18, 538; *C.* 1921 IV, 763.

Berylliumsalz s. o. — Titansalze:  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3]_2\text{TiCl}_6$ . *B.* Durch Behandeln von 2—3 Mol Phenylsalicylat mit 1 Mol Titan(IV)-chlorid in Äther (ROSENHEIM, SORGE, *B.* 53, 934). Braunrote Krystalle. —  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{TiCl}_6$ . *B.* Aus Phenylsalicylat und Titan(IV)-chlorid in wenig Chloroform (SCAGLIARINI, TARTARINI, *R. A. L.* [6] 4, 324). Dunkelrotes Pulver. Sehr unbeständig an der Luft.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-phenylester**  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5 = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Phenylsalicylat und 4-Nitro-benzylbromid in 0,2n-Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87°.

**Acetylsalicylsäure-phenylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (H 79). Über die pharmakologische Wirkung und Verwendung als inneres Antisepticum unter dem Namen *Vasal* vgl. HOFMANN, *Münch. med. Wschr.* 75, 478; *C.* 1928 I, 2187.

**Phthalylidsalicylsäure-diphenylester**  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus 2 Mol Kalium-salicylsäurephenylester und 1 Mol Phthalylchlorid in siedendem Benzol (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Nadeln. F: 112°.

**Terephthalylidsalicylsäure-diphenylester**  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Krystalle. F: 189—190°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**Hippurysalicylsäure-phenylester**  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KAUFMANN, THOMAS, *Ar.* 1924, 118). — Krystalle. F: 45°. Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Wird schon durch kaltes Wasser zersetzt.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-o-tolyester**  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Salicylsäure-o-tolyester und 4-Nitro-benzylbromid in 0,2n-Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 616, 619). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142,5°.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-m-tolyester**  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 616, 619). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118°.

**Salicylsäure-benzylester, Benzylsalicylat**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (H 80; E I 38). *V.* Im äther. Öl der deutschen Gartennelke (*Dianthus caryophyllus* L.) (TREFF, WITT-RISCH, *J. pr.* [2] 122, 339). — *B.* Entsteht aus Natriumsalicylat und Benzylchlorid (H 80) in guter Ausbeute beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Diäthylamin auf 130—140° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 48, 1673), in geringerer Menge beim Erhitzen in Wasser auf 110—115°

(GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* 42, 2065). —  $Kp_{22,5}$ : 211—214° (G., B.);  $Kp_7$ : 170—175° (Vo., VL.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 1927, 782; vgl. *Soc.* 127, 2773. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 108). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in 97%igem Alkohol + Aceton bei 20°: Vo., VL., *Am. Soc.* 43, 1675. — Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 556.

**Salicylsäure-[4-nitro-benzylester]**, [4-Nitro-benzyl]-salicylat  $C_{14}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (E I 38). Zur Bildung aus Natriumsalicylat und 4-Nitro-benzylbromid vgl. BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948. — F: 97—98°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol.

**O-[4-Nitro-benzyl]-salicylsäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{21}H_{16}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Kochen von Salicylsäure mit 4-Nitro-benzylbromid und Natriumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wäßr. Aceton (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — Krystalle (aus Aceton). F: 137—139°. Leicht löslich in heißem Aceton, löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther. — Wird durch Kaliumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol zu 2-[4-Nitro-benzylloxy]-benzoesäure verseift.

**Salicylsäure-[2.4-dinitro-benzylester]**  $C_{14}H_{10}O_6N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Aus 2.4-Dinitro-benzylchlorid und Kaliumsalicylat in siedendem Alkohol (KRASSUSKI, PLISSOW, *Ukr. chemič. Z.* 1 [1925], 641; *C.* 1926 II, 193). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 168°. Leicht löslich in warmem Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt mit Kalilauge in Alkohol oder Aceton eine erst hellgrüne, später rote Lösung, die beim Ansäuern gelb wird und einen nicht näher untersuchten Niederschlag ausscheidet.

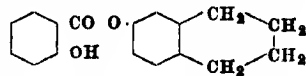
**Acetylsalicylsäure-benzylester**  $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von Salicylsäure-benzylester, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 43, 1674). — Krystalle (aus Petroläther + wenig Tetrachlorkohlenstoff). F: 25,5—26°.  $Kp_7$ : 197—200°. Sehr leicht löslich in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Essigester, schwer in kaltem Petroläther und Ligroin. — Geschwindigkeit der Verseifung durch sehr verdünnte alkoholische Kalilauge in Aceton bei 20°: Vo., VL. — Über die pharmakologische Wirkung und therapeutische Verwendung s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 556.

**Salicylsäure-thymylester**  $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$  (H 80). Über das Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung vgl. PURVIS, *Soc.* 127, 2773.

**Salicylsäure-santalylester**  $C_{25}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{23}$  (H 80). Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 547.

**Salicylsäure-[4-propenyl-phenylester]**  $C_{17}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 4-Propenyl-phenol mit Salicylsäure-phenylester auf 120—220°, zuletzt unter 14 mm Druck (J. D. RIEDEL, *D.R.P.* 414 798; *C.* 1925 II, 771; *Frdl.* 15, 1423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Destilliert unter 14 mm Druck bei 180—230°. — Wirkt entzündungswidrig.

**Salicylsäure-tetralyl-(6)-ester, Salicylat des ar.-Tetrahydro- $\beta$ -naphthois**  $C_{17}H_{16}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei allmählichem Versetzen einer Schmelze von ar.-Tetrahydro- $\beta$ -naphthol und Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid bei 120—130° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, *D.R.P.* 414 261; *C.* 1925 II, 615; *Frdl.* 15, 1714). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55°. — Therapeutische Wirkung: Chem. Fabr. v. H.



**Salicylsäureester des Cholesterins**  $C_{34}H_{50}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$  s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**Salicylsäureester des Sitosterins**  $C_{36}H_{54}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{49}$  s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**Salicylsäureester des Stigmasterins**  $C_{36}H_{52}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{47}$  s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**Salicylsäure- $\alpha$ -naphthylester,  $\alpha$ -Naphthylsalicylat, Alphol**  $C_{17}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$  (H 80). Dichte bei 77°: 1,12; bei 99°: 1,10 (TAMMANN, TAMPKKE, *Z. anorg. Ch.* 162, 10). Spinnbarkeit von unterkühltem  $\alpha$ -Naphthylsalicylat zwischen 12° und 29°: T., T., *Z. anorg. Ch.* 162, 3. Oberflächenspannung von unterkühltem  $\alpha$ -Naphthylsalicylat zwischen 32° und 96°: T., T., *Z. anorg. Ch.* 162, 10.

**Salicylsäure- $\beta$ -naphthylester,  $\beta$ -Naphthylsalicylat, Betol**  $C_{17}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ , (H 80; E I 38). Technische *Darstellung* aus Salicylsäure und  $\beta$ -Naphthol bei Gegenwart von Phosphoroxchlorid: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 176. — Temperaturabhängigkeit der Keimbildung: TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 181, 413. Kernzahlen der stabilen (bei 95° schmelzenden) und der labilen (bei 93,5° schmelzenden) Form in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur: SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* 148, 222; A. 462, 205. Einfluß des Druckes auf das spontane Kristallisationsvermögen: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* 119, 355.  $D^{20}$ : 1,12;  $D^{116}$ : 1,11 (TAMMANN, TAMPFKE, *Z. anorg. Ch.* 162, 10). Viscosität von unterkühltem Betol zwischen +0,5° (45100 g/cmsec) und +50° (1,02 g/cmsec): T. HESSE, *Z. anorg. Ch.* 156, 252. Spinnbarkeit zwischen 5° und 25°: T., T., *Z. anorg. Ch.* 162, 3. Oberflächenspannung zwischen 30° und 99°: T., T., *Z. anorg. Ch.* 162, 10. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung blau (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 87, 106). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 557. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 303. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 378.

**Phthalylidisalicylsäure-di- $\beta$ -naphthylester**  $C_{42}H_{26}O_6 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7)_2$ . B. Aus 2 Mol Kalium-salicylsäure- $\beta$ -naphthylester und 1 Mol Phthalylchlorid in siedendem Benzol (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — F: 72°.

**Isophthalylidisalicylsäure-di- $\beta$ -naphthylester**  $C_{42}H_{26}O_6 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1238). — Krystalle. F: 130°.

**Salicylsäure-[ $\beta$ -oxy-äthylester], Äthylenglykol-monosalicylat, Spirosal**  $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (H 81; E I 38). B. Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Natriumsalicylat mit 3 Mol Äthylenchlorhydrin (vgl. H 81) in Gegenwart von wenig Diäthylamin auf 130° (CRETCHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 2561). Beim Kochen eines Gemisches aus 500 Tln. Glykol, 313 Tln. Äthylenbromid, 532 Tln. Natriumsalicylat und 30 Tln. Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 404999; *C.* 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 156). —  $Kp_{12}$ : 172°;  $D_4^{25}$ : 1,2537 (Cr., P.). — Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 557. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 412.

**Äthylenglykol-disalicylat**  $C_{16}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (H 81). B. Bei kurzem Erhitzen von Salicylsäure-[ $\beta$ -oxy-äthylester] auf ca. 300° (CRETCHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 2562). — F: 78,5°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol-disalicylat, Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin-disalicylat**  $C_{17}H_{15}O_6Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Salicylsäurechlorid auf etwas über 2 Mol Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin, zuletzt auf dem Wasserbad (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 427). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°.

**$\gamma$ -Jod-propylenglykol-mono-acetylsalicylat**  $C_{12}H_{13}O_5I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2I) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Acetylsalicylsäurechlorid und  $\gamma$ -Jod-propylenglykol bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Äther (Höchster Farbwerk, D.R.P. 360491; *C.* 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1243). — Gelbliches dickes Öl. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

**Phenanthrenhydrochinon-monosalicylat**  $C_{31}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_9 \cdot OH$  (E I 39). B. Aus Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd in Benzol (E I 39) im Licht einer Metallfadentlampe (BAYER & Co., D.R.P. 297933; *C.* 1921 II, 803; *Frdl.* 13, 126).

**Glycerinmonosalicylat, Monosalicyllin**  $C_{10}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$  (H 82). Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 559.

**Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -diisovalerianat- $\beta$ -salicylat**  $C_{30}H_{48}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2)_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 2,5 Teilen Salicylsäure-[ $\beta$ - $\beta'$ -dichlor-isopropylester] mit 4 Tln. isovaleriansäurem Silber auf 138—140° (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 424). — Öl.  $Kp_{12}$ : 237—238°.  $D_4^{25}$ : 1,138.  $n_D^{25}$ : 1,488. Unlöslich in Wasser.

**Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicapronat- $\beta$ -salicylat**  $C_{42}H_{70}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 425). —  $Kp_{12}$ : 256—257°.  $D_4^{20}$ : 1,097.  $n_D^{25}$ : 1,4878.

**Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dilaurat- $\beta$ -salicylat**  $C_{34}H_{56}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2)_2$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 425). — Krystalle (aus Methanol). F: 52—53°. Unlöslich in Wasser.

**Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristat- $\beta$ -sallycyat**  $C_{38}H_{64}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3)_2 \cdot B$ . Analog den vorangehenden Verbindungen (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 425). — Nadeln (aus Methanol). F: 55—57°.

**Glycerin-monostearat-monosallycyat**  $C_{28}H_{48}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . *B*. Aus Glycerinmonosallycyat und Stearinsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (SCHICHT A.G., D.R.P. 449532; *C.* 1927 II, 2354; *Frtd.* 15, 1671). — Krystalle. F: 54,6—55°. — Liefert bei der Einw. von Phosphorperoxyd und anschließenden Umsetzung mit Cholidincarbo- nat bei 50—60° ein krystallisiertes Phosphatid.

**Glycerin- $\beta$ -acetat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{19}H_{18}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B*. Durch Erhitzen von Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dichlorhydrin-acetat mit 2 Mol Natriumsallycyat auf 127—130° (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 425). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°.

**Glycerin- $\beta$ -isovalerianat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{22}H_{24}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B*. Durch Erhitzen von Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dichlorhydrin- $\beta$ -isovalerianat mit 2 Mol Silbersallycyat (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 426). — Nadeln (aus Alkohol). F: 52—53°.

**Glycerin- $\beta$ -capronat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{23}H_{26}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . *B*. Analog der vorangehenden Verbindung (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 426). —  $K_{P_{12}}$ : 268—270°.  $D^{15}$ : 1,191.  $n_D^{20}$ : 1,525.

**Glycerin- $\beta$ -laurat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{25}H_{38}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B*. Analog den vorangehenden Verbindungen (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 426). — Öl.  $D^{20}$ : 1,118.  $n_D^{20}$ : 1,507.

**Glycerin- $\beta$ -myristat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{26}H_{42}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ . *B*. Analog den vorangehenden Verbindungen (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 426). — Krystalle (aus Methanol). F: 34—35°.

**Glycerin- $\beta$ -stearat- $\alpha,\alpha'$ -disallycyat**  $C_{28}H_{50}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . *B*. Beim Erhitzen von Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dichlorhydrin-stearat mit Silbersallycyat (HUMNICKI, LUNKIEWICZ, *Bl.* [4] 45, 427). — Krystalle (aus Ligroin). F: 42—44°.

**Glycerintrisallycyat, Trisallycylin**  $C_{24}H_{20}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$  (H 83). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 559.

**Sallylsäure-methoxymethylester, Methoxymethyl-sallycyat, Mesotan**  $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$  (H 83). Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 560. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 297.

**Sallylsäure-acetonyl ester, Acetolsallycyat, Salacetol**  $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (H 83). Gibt mit einer 10%igen Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in rauchender Salpetersäure eine violette Färbung (GUGLIELMINETTI, *C.* 1926 II, 1309).

**Sallylsäure- [4-brom-phenacyl ester], [4-Brom-phenacyl]-sallycyat**  $C_{15}H_{11}O_4Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . *B*. Beim Kochen von 4-*o*-Dibrom-acetophenon und Natriumsallycyat in verd. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°. Löslichkeit in 67%igem Alkohol: J., R.

**Sallysallylsäure, Diplosal, Salysal**  $C_{14}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 84; E I 40). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 1927, 2716. — Verbindung mit Chinin  $2C_{14}H_{10}O_5 + C_{20}H_{24}O_2N_2$  s. bei Chinin (Syst. Nr. 3538).

**Sallysallylsäure-methylester**  $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 85; E I 41). Leicht löslich in Methanol (ANSCHÜTZ, RIEFENKRÖGER, *A.* 439, 2 Anm. 2).

**[2-Methoxy-benzoyl]-sallylsäure-methylester, [O-Methyl-sallycyol]-sallylsäure-methylester**  $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B*. Aus 2-Methoxy-benzoylchlorid und Sallylsäure-methylester in Gegenwart von Pyridin (LEWICKA, *Bl. Acad. Cracovie* [A] 1917, 85; *C.* 1928 I, 190). — Krystalle von schwach aromatischem Geruch. F: 102—104°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Benzol, Ligroin und Eisessig. — Die pharmakologische Wirkung ist derjenigen der Acetylsallylsäure ähnlich.

**Acetylsallycyol-sallylsäure**  $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 41). Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung eines polymeren Sallycylds (PAOLINI, SCOLBA, *R. A. L.* [5] 81 I, 380).

**Acetylsallycyol-sallylsäure-methylester**  $C_{17}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B*. Aus Acetylsallylsäurechlorid und Sallylsäure-methylester in Gegenwart von Pyridin (LEWICKA, *Bl. Acad. Cracovie* [A] 1917, 84; *C.* 1928 I, 190). — Krystalle von aromatischem

Geruch (aus Alkohol). F: 82—84°. Löslich in kaltem Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und Ligroin. — Die pharmakologische Wirkung ist derjenigen der Acetylsalicylsäure ähnlich.

**Acetylsalicyl-salicylsäure-äthylester**  $C_{18}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (LEWICKA, *Bl. Acad. Cracovie* [A] 1917, 84; C. 1928 I, 190). — Aromatisch riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°. Löslich in kaltem Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, heißem Alkohol und Ligroin. — Gleicht in der pharmakologischen Wirkung der vorangehenden Verbindung.

**[2-Methoxy-benzoessäure]-anhydrid**  $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ . B. Entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol Phosgen und 1 Mol Pyridin auf 2 Mol O-Methyl-salicylsäure in Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (KALFF, ROBINSON, *Soc.* 127, 1970). Beim Schütteln von 2-Methoxy-benzoylchlorid mit Natriumcarbonat in Pyridin und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2161). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72,4° (RU., P.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform (RU., P.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RU., P. [BÄRMANN]

**2,2' - Diacetoxy - dibenzoylperoxyd, Bis-acetylsalicyl-peroxyd, Acetylsalicylsäureperoxyd**  $C_{18}H_{14}O_6 = [CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O - ]_2$ . B. Aus Acetylsalicylsäure-chlorid und überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Pyridin in Aceton unter Rühren und Kühlung mit Kältemischung (VANINO, HERZER, *Ar.* 1924, 441; vgl. UHLFELDER, VANINO, C. 1902 II, 1314). — Krystalle (aus Benzol). F: 109—110°. Verpufft schwach beim Erhitzen.

**2-Oxy-benzoylchlorid, Salicylsäure-chlorid, Sallcoylchlorid**  $C_7H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 43). B. In nahezu theoretischer Ausbeute beim Erwärmen von Salicylsäure mit 2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 604). Zur Bildung durch Einw. von Thionylchlorid auf Salicylsäure bzw. Natriumsalicylat (E I 43) vgl. R. ANSCHÜTZ, REPKENKRÖGER, A. 439, 2; L. ANSCHÜTZ, A. 454, 95; McMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148. — F: 19—19,5° (R. A., RIE.), 18° (McM., AH.).  $Kp_{11}$ : 90° (McM., AH.). — Über spontane Zersetzung vgl. KOPETSCHNI, KARZAG, B. 47 [1914], 237; R. A., RIE., A. 439, 3. Salicylchlorid spaltet beim Erhitzen auf 110—180° unter 20 mm Druck Chlorwasserstoff ab und geht in Tetrasalicylid (S. 39) und wenig Polysalicylid (S. 39) über (R. A., RIE.; vgl. R. A., *J. pr.* [2] 105, 159). Salicylchlorid gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf 80° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum 2-Chlorbenzotrichlorid, Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester] (S. 56), Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (S. 56), Anhydro-[phosphorsäure-(2-carboxy-phenylester)-(2-chlorformyl-phenylester)] (S. 56) und nicht näher beschriebenes Phosphorsäure-bis-[2-chlorformyl-phenylester]-trichlorid  $Cl_3P(O \cdot C_6H_4 \cdot COCl)_3$  (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 95). Gibt bei der Kondensation mit Natrium-phenylacetylen und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck Flavon (SIMONIS, *Z. ang. Ch.* 39, 1462). Beim Erhitzen mit Diäthylanilin in Benzol entsteht  $\alpha$ -Disalicylid (Syst. Nr. 2767) (R. A., RIE., A. 439, 3; vgl. R. A., *J. pr.* [2] 105, 159).

**2-Methoxy-benzoylchlorid**  $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 85; E I 43). Zur Bildung aus 2-Methoxy-benzoessäure (Methyläthersalicylsäure) und Thionylchlorid (H 85) vgl. MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635; BILLON, A. ch. [10] 7, 338. —  $Kp_{12}$ : 136° (M., ST.);  $Kp_{17}$ : 136—138° (B.). — Bei der Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H 85) erhielt BILLON außer 2-Oxy-benzophenon auch 2-Methoxy-benzophenon. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

**2-Acetoxy-benzoylchlorid, Acetylsalicylsäure-chlorid, Acetylsalicylchlorid**  $C_9H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 86; E I 43). *Darst.* Man versetzt eine Suspension von 3,5 g gut getrockneter Acetylsalicylsäure in Benzol unter guter Kühlung mit 4,4 g  $PCl_5$ ; wenn eine klare Lösung entstanden ist, destilliert man Benzol und Phosphoroxychlorid im Vakuum unterhalb 40° ab (LINDEMANN, SCHULTHEIS, A. 451, 251). — Krystalle (aus Benzin). F: 49—50° (L., SCH.). — Liefert bei der Umsetzung mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigesters in Äther auf dem Wasserbad 4-Oxy-3-methyl-cumarin; reagiert analog mit den Natriumverbindungen des  $\alpha$ -Benzyl-acetessigesters und des  $\alpha$ -Benzoyl-acetessigesters (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1927, 1706).

**Salicylsäure-O-essigsäure-dichlorid**  $C_8H_5O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Durch Erhitzen von Salicylsäure-O-essigsäure (E I 31) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETTSCHKE, B. 56, 1487). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°.  $Kp_{17}$ : 174°.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,2')-dichlorid, Disalicylsäure-dichlorid**  $C_{14}H_8O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Durch Einw. von  $PCl_5$  auf in Tetrachloräthan aufgeschlämmte Disalicylsäure (ANSCHÜTZ, CLAASEN, B. 55, 685). — Nadeln (aus Tetrachloräthan). F: 161°. — Liefert beim Erhitzen mit entwässert Oxalsäure in Tetrachloräthan auf 145° Xanthon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 2019).

**Salicylsalicylsäure-chlorid**  $C_{12}H_8O_4Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 43). Liefert beim Erhitzen auf 110—180° unter 20 mm Druck Tetrasalicylid (S. 39) und wenig Polysalicylid (S. 39) (ANSCHÜTZ, RIEPENKÖGER, A. 489, 3).

**Acetylsalicyl-salicylsäure-chlorid**  $C_{16}H_{11}O_5Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von Acetylsalicyl-salicylsäure mit überschüssigem Thionylchlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, RIEPENKÖGER, A. 489, 5). — Krystalle (aus Benzol). F: 104—105°.

**Metaphosphorigsäure-[2-chlorformyl-phenylester], [2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphit**, Salicylophosphorigsäurechlorid  $C_7H_4O_3ClP = OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 86). Liefert beim Behandeln mit Anilin in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kaltem Wasser Salicylanilid (L. ANSCHÜTZ, A. 489, 267).

**Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester], [2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphat**, Metaphosphosalchlorid  $C_7H_4O_4ClP = O_3P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 86). B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Salicylchlorid mit  $PCl_5$  in Benzol auf 80° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 95, 99). — F: 95°.

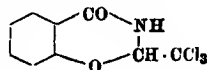
**Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, Orthophosphosalchlorid**  $C_7H_4O_4Cl_4P = Cl_4P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 87). B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Salicylchlorid mit  $PCl_5$  in Benzol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf 80° und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 95, 97). —  $Kp_{0,003}$ : 133°.  $D_4^{20}$ : 1,6334.  $n_D^{20}$ : 1,5578;  $n_D^{25}$ : 1,5634;  $n_D^{30}$ : 1,5735;  $n_D^{35}$ : 1,5833.

**Phosphorsäuremonomethylester-salicylsäure-anhydrid**  $C_8H_8O_5P = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben Phosphorsäure-methylester-[2-carboxy-phenylester] und anderen Produkten beim Behandeln von Natriumsalicylat mit 1 Mol Monomethylphosphat (GAUTRELET, C. r. 176, 1771). — Nadeln. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in ca. 400 Tln. Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Pharmakologische Wirkung: G.

**Anhydro-[phosphorsäure-(2-carboxy-phenylester)-(2-chlorformyl-phenylester)]**  $C_{14}H_8O_6ClP = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \cdot PO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . Zur Konstitution vgl. L. ANSCHÜTZ, A. 454, 76. — B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Salicylchlorid mit  $PCl_5$  in Benzol auf 80° unter Feuchtigkeitsausschluß und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (A., A. 454, 95, 101). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 81—82°. — Geht an feuchter Luft in eine bei 150—151° schmelzende Verbindung  $C_{14}H_{11}O_{10}P$  über, die durch Wasser in Salicylsäure und einen Phosphorsäureester der Salicylsäure zerlegt wird (A., A. 454, 78, 103).

**2-Oxy-benzamid, Salicylsäure-amid, Salicylamid**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 87; E I 43). Parachor: SUGDEN, Soc. 125, 1185. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 1927, 2715.

Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol 4,4'-Dioxy-diphenyl disulfid-dicarbonsäure-(3,3')-diamid (Syst. Nr. 1105) (NAIK, Soc. 119, 1167, 1169). Gibt beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad ohne Kondensationsmittel N-[ $\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-salicylamid (S. 57), in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4-Oxo-2-trichlormethyl-3,4-dihydro-5,6-benzo-1,3-oxazin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4278) (KAUFMANN, Ar. 1927, 237). Analog der Einw. von Benzaldehyd (H 88) verlaufen auch die Umsetzungen mit Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 65—70° und mit Isobutyraldehyd und mit Isovaleraldehyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Natriumacetat bei 140—160° (MOUCKA, RÖGL, B. 59, 756, 760). Beim Erwärmen mit Phosgen (vgl. H 89) und neutralen Lösungsmitteln auf 90° im Rohr wurden Salicylsäure-nitril und Disalicylamid erhalten (K., Ar. 1927, 235). Salicylsäureamid gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol 2-[2-Oxy-phenyl]-benzoxazol (SKRAUP, MOSER, B. 55, 1089).



Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 562. — Nachwei. durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Aceton und Alkohol: WALES, PALKIN, Am. Soc. 48, 811.

**Trisalicylamid-titanchlorid-hydrochlorid**  $TiCl(O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_3 + HCl$ . B. Durch Einw. von 1 Mol Titantrichlorid auf 3 Mol Salicylamid in Äther und Kochen des Reaktionsgemisches (ROSENHEIM, SORGE, B. 53, 934). Hellgelbes Krystallpulver. Wandelt sich in alkoh. Lösung in das Salz  $TiCl(O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_3 + C_2H_5 \cdot OH$  (gelbe mikroskopische Prismen) um.

**Salicylsäure-[ $\beta$ -oxy-äthylamid], N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-salicylamid**  $C_8H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von Salicylsäure-methylester mit  $\beta$ -Amino-äthylalkohol auf 130° (I. G. Farbenind., D.R.P. 442038; C. 1927 I, 2949; Frdl. 15, 1423). Durch Einw.

von überschüssigem  $\beta$ -Amino-äthylalkohol auf Acetylsalicylsäurechlorid bei Zimmertemperatur in Eiswasser (I. G. Farbenind.). — Krystalle (aus Wasser). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Die Lösung wird durch Eisenchlorid rötlich gefärbt.

**N- $[\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-salicylamid, Chlorosalicylamid**  $C_9H_9O_3NCl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Salicylamid mit Chloral auf dem Wasserbad (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 237). — Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen von 100° an; sintert bei schnellem Erhitzen bei 117° und schmilzt bei ca. 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Wird beim Erhitzen mit Wasser gespalten.

**syn-[N-Isobutyliden-salicylamid]**  $C_{11}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Zeigt kryoskopisch in Bromoform dreifaches Mol.-Gew. — *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Pyridin und 50%iger Natronlauge auf 4-Oxo-2-isopropyl-3.4-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin (Syst. Nr. 4278) bei Zimmertemperatur (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 758). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 152—160° unter teilweiser Rückverwandlung in die Ausgangsverbindung. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwerer in absol. Alkohol, eisessig und siedendem Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Ziemlich schwer löslich in 10%igen Alkalilauge. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Gibt beim Kochen mit Alkalien Salicylamid und Isobutyraldehyd.

**anti-[N-Isobutyliden-salicylamid]**  $C_{11}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Isobutyraldehyd und Natriumacetat im Rohr auf 140—150° (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 760). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 145—160°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Pyridin, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Gibt beim Kochen mit verd. Alkalien Salicylamid und Isobutyraldehyd.

**syn-[N-Isovaleryliden-salicylamid]**  $C_{15}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Zeigt kryoskopisch in Bromoform 3-faches Mol.-Gew. — *B.* Analog syn-[N-Isobutyliden]-salicylamid (s. o.) (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 759). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—159°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwerer in Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. — Geht beim Schmelzen in 4-Oxo-2-isobutyl-3.4-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin über. Zerfällt beim Kochen mit 5%iger Natronlauge in Salicylamid und Isovaleraldehyd.

**anti-[N-Isovaleryliden-salicylamid]**  $C_{15}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Isovaleraldehyd im Rohr auf 140—160° (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 760). — Nicht rein erhalten. Amorphes Pulver. Schmilzt bei 120—130°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, Alkohol und Pyridin, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Salicylamid und Isovaleraldehyd.

**N-Acetyl-salicylamid**  $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (H 91; E I 44). *B.* Entsteht aus O-Acetyl salicylamid (vgl. H 91) auch beim Kochen mit Eisessig oder Toluol (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, *A.* 442, 22, 26). — F: 138,5—139°.

**N-Isobutyryl-salicylamid**  $C_{11}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . Das Mol.-Gew. wurde in Campher bestimmt. — *B.* Aus Salicylamid und Isobutyrylchlorid auf dem Wasserbad (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 761). Durch Oxydation von 4-Oxo-2-isopropyl-3.4-dihydro-5.6-benzo-1.3-oxazin mit Chromtrioxyd in Eisessig + konz. Schwefelsäure unterhalb 30° (M., R.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, siedendem Äther, Benzol, Chloroform und Pyridin, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. Sehr leicht löslich in wäBr. Alkalien. Wird durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt.

**N-Isovaleryl-salicylamid**  $C_{15}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MOUCKA, RÖGL, *B.* 59, 761, 762). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—126,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Sehr leicht löslich in wäBr. Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

**N-Salicyl-harnstoff, Salicylsäure-ureid**  $C_9H_9O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 45). *B.* Aus Salicylsäure-chlorid und Harnstoff in siedendem Äther (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 235). — Farblose Krystalle (aus Eisessig oder Methanol). F: 192° (Zers.).

**Salicylaminoessigsäure, Salicyglycin, Salicyursäure**  $C_9H_9O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 92; E I 45). *B.* Zur Bildung aus Salicylsäure im menschlichen Organismus (H 92; E I 23 im Artikel Salicylsäure) vgl. noch BALDONI, *C.* 1924 II, 493. Findet sich im menschlichen Harn auch nach Einnahme von Acetylsalicylsäure (CHRISTON, *C.* 1925 II, 743). — Isolierung aus Harn: DRZIMAL, *R.* 48, 601. — F: 170—171° (DRZ.). Löst sich in siedender konzentrierter

Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (DEZ.). — Wird vom menschlichen Organismus nach oraler Einnahme fast unverändert im Harn wieder ausgeschieden (BALDONI, *C.* 1924 I, 2793). — Zur Bestimmung im Harn vgl. JOHNSON, *C.* 1929 II, 1191.

**Disalicylamid**  $C_{14}H_{11}O_4N = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$  (H 92; E I 45). *B.* Beim Erwärmen von Salicylamid mit Phosgen in neutralen Lösungsmitteln im Rohr auf 90°, neben Salicylsäurenitril (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 235). Entsteht aus Salicylsalicylsäureamid auch bei 5 Minuten langem Erhitzen auf 150° und bei 1-stdg. Erhitzen auf 140° (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, A. 442, 21).

**2-Methoxy-benzamid, O-Methyl-salicylamid**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 93; E I 45). *B.* Durch Erwärmen von Salicylamid mit Methyljodid und Silberoxyd auf dem Wasserbad (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 255; vgl. dazu L., CISSKE, *J. pr.* [2] 122, 243). — F: 127,5° (L., SCH.). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,25 g (FREI, GRAND, *Z. exp. Med.* 31 [1923], 353). Unlöslich in Alkalien (L., SCH.). Diffusion: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 357. Oberflächenspannung der wäbr. Lösung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 355. — Pharmakologische Wirkung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 361.

**N-Trichloracetyl-2-methoxy-benzamid, O-Methyl-N-trichloracetyl-salicylamid**  $C_{10}H_9O_2NCl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus 2-Methoxy-benzoesäure, Trichloracetonitril, Zinkchlorid und wenig absol. Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1770). — Krystalle (aus Benzol). F: 184—185°. — Gibt beim Kochen mit 0,5n-Schwefelsäure 2-Methoxy-benzoesäure und 2-Methoxy-benzamid, beim Erwärmen mit 1n-Kalilauge 2-Methoxy-benzamid.

**N-Benzoyl-2-methoxy-benzamid, O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid**  $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (H 93). Schuppen (aus Alkohol). F: 142° (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, A. 442, 32). — Gibt beim Behandeln mit 2%iger Natronlauge 2-Methoxy-benzamid und Benzoesäure.

**2-Methoxy-benzoylharnstoff, O-Methyl-salicylsäure-ureid**  $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 15-stdg. Kochen von 2-Methoxy-benzoylchlorid mit Harnstoff in Benzol (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 236). — Nadeln (aus Wasser oder Toluol). F: 192°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

**O-Methyl-disalicylamid**  $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Disalicylamids (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, A. 442, 33). Beim Erwärmen von Salicylamid mit 2-Methoxy-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (A., *Mitarb.*). Beim Erhitzen von O-[2-Methoxy-benzoyl]-salicylamid (S. 60) (A., *Mitarb.*, A. 442, 25, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. — Gibt beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge 2-Methoxy-benzoesäure und Salicylamid. —  $AgC_{15}H_{13}O_4N + C_{15}H_{13}O_4N$ . Nadeln. Wird beim Kochen mit Methanol nicht verändert (A., *Mitarb.*, A. 442, 33).

**O,O-Dimethyl-disalicylamid**  $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ . *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des O-Methyl-disalicylamids in Benzol (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, A. 442, 34). — Blättchen (aus Wasser). F: 113—114°. — Liefert beim Behandeln mit 2%iger Natronlauge 2-Methoxy-benzoesäure und 2-Methoxy-benzamid.

**2-Äthoxy-benzamid, O-Äthyl-salicylamid**  $C_8H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 93). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,027 g (FREI, GRAND, *Z. exp. Med.* 31 [1923], 353). Diffusion: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 357. Oberflächenspannung der wäbr. Lösung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 355. — Pharmakologische Wirkung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 361.

**2-Isopropoxy-benzamid, O-Isopropyl-salicylamid**  $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 93). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,105 g (FREI, GRAND, *Z. exp. Med.* 31 [1923], 353). Diffusion: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 357. — Oberflächenspannung der wäbr. Lösung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 355. — Pharmakologische Wirkung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 362.

**2-Allyloxy-benzamid, O-Allyl-salicylamid**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,105 g (FREI, GRAND, *Z. exp. Med.* 31 [1923], 353). Diffusion: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 357. Oberflächenspannung der wäbr. Lösung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 355. — Pharmakologische Wirkung: F., G., *Z. exp. Med.* 31, 362.

**2-Acetoxy-benzamid, Acetylsalicylsäure-amid, O-Acetyl-salicylamid**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 93). Schmilzt nach dem Eintauchen in ein auf 80° vorgewärmtes Bad je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 113° und 130° (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, A. 442, 22). Die Umlagerung in N-Acetyl-salicylamid (vgl. H 93—94) tritt schon beim Erhitzen auf 100° ein und erfolgt auch beim Kochen mit Eisessig oder Toluol (A., *Mitarb.*, A. 442, 22, 26).

**N-[β,β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-O-acetyl-salicylamid, Chloralacetylsalicylamid**  $C_{11}H_{11}O_2NCl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erwärmen von O-Acetyl-salicylamid mit überschüssigem Chloral (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 238). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 149—150°. — Wird beim Erhitzen mit Wasser gespalten.



**O-Acetyl-N-[ $\alpha$ -brom-isovaleryl]-salicylamid**  $C_{14}H_{16}O_4NBr = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid und O-Acetyl-salicylamid in Pyridin unter Kühlung (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 234; GÖDECKE & Co., D.R.P. 490011; *C.* 1930 I, 2277; *Frdl.* 16, 2423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5° (K.; G. & Co.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Bei der Spaltung mit alkoh. Lauge tritt vorübergehend eine Gelbfärbung auf.

**Diäthylmalonyl-bis-[O-acetyl-salicylamid]**  $C_{25}H_{26}O_8N_2 = (CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO)_2C(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei längerem Erwärmen von Diäthylmalonylchlorid mit Acetylsalicylamid in Pyridin auf dem Wasserbad (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 236; GÖDECKE & Co., D.R.P. 490011; *C.* 1930 I, 2277; *Frdl.* 16, 2423). — Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). F: 126—128° (K.; G. & Co.). Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform. — Wird durch Sodalösung in der Wärme gespalten.

**O,O'-Diacetyl-disalicylamid**  $C_{19}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ . *B.* Beim Erwärmen von Disalicylamid mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, RIEFENKRÖGER, *A.* 489, 7). — Fast farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 114—116°.

**O-[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-salicylamid**  $C_{13}H_{14}O_4NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Salicylamid und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in kaltem Pyridin (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 233). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 136°. — Bei der Spaltung mit alkoh. Lauge tritt vorübergehend eine gelbe Färbung auf.

**2-Benzoyloxy-benzamid, O-Benzoyl-salicylamid**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 94; E I 46). Schmilzt nach dem Eintauchen in ein auf 80° vorgewärmtes Bad bei raschem Erhitzen bei 130—132,5°, bei langsamerem Erhitzen von 136,5° an; bei sehr langsamem Erhitzen erfolgt die Umlagerung in N-Benzoyl-salicylamid (vgl. H 94) ohne vorheriges Schmelzen (ANSCHÜTZ, *Mitarb.*, *A.* 442, 22).

**Phenoxyessigsäure-o-carbonsäureamid, Salicylamid-O-essigsäure**  $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 46). Ist als Salicylsäure-O-essigsäureamid  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  erkannt worden (ZOFIN, TSCHECHIKOWADSE, *Z. obsč. Chim.* 3, 17; *C.* 1933 II, 2124).

**Salicylamid-O-essigsäureäthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 46). Ist als Salicylsäureäthylester-O-essigsäureamid  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  erkannt worden (ZOFIN, TSCHECHIKOWADSE, *Z. obsč. Chim.* 3, 17; *C.* 1933 II, 2124). — Der wahre Salicylamid-O-essigsäureäthylester schmilzt bei 130—131° (Z., TSCHECH.).

**2-Carboxymethoxy-benzoesäure-allylamid, N-Allyl-salicylamid-O-essigsäure**  $C_{12}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von N-Allyl-salicylamid (H 89) mit einer wäbr. Lösung von chloressigsaurem Natrium (Höchster Farb., D.R.P. 423031; *Frdl.* 15, 1609). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 120°. — Liefert bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in methylalkoholischer Lösung die nachfolgende Verbindung.

**N-[ $\gamma$ -Methoxy- $\beta$ -acetoxymercuri-propyl]-salicylamid-O-essigsäure**  $C_{16}H_{19}O_7NHg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf 2-Carboxymethoxy-benzoesäure-allylamid in methylalkoholischer Lösung (Höchster Farb., D.R.P. 423031; *Frdl.* 15, 1608). — Krystalle. — Natriumsalz, Salyrgan. Leicht löslich in Wasser (Höchster Farb.). Pharmakologische Wirkung und therapeutische Anwendung: V. FISCHL, H. SCHLOSSBERGER, *Handbuch der Chemotherapie* [Leipzig 1934], S. 782; BRUNN, *Wien. klin. Wschr.* 37, 901; *C.* 1924 II, 2863; WOBBE, *Ar.* 1924, 71; HERSZKY, *Münch. med. Wschr.* 72, 515; *C.* 1925 I, 2320; GÜNSBERG, *Dtsch. med. Wschr.* 51, 604; *C.* 1925 I, 2710; TSCHECHERNING, *Dtsch. med. Wschr.* 53, 1465; *C.* 1927 II, 1728; über Giftwirkung vgl. z. B. WOLF, BONGIORNO, *C.* 1931 II, 1596; ROSENTHAL, *C.* 1933 II, 1057.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,2')-diamid, Disalicylsäurediamid**  $C_{14}H_{11}O_5N_2 = (H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4)_2O$ . *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine Lösung von Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,2')-dichlorid (S. 55) in Tetrachloräthan (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* 56, 686). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 265°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform, schwer löslich in heißem Tetrachloräthan und Nitrobenzol.

**Salicylsalicylsäure-amid**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Disalicylid (Syst. Nr. 2787) und 1 Mol Ammoniak in Chloroform bei Zimmertemperatur (ANSCHÜTZ, RIEFENKRÖGER, *A.* 489, 5; vgl. *A.*, *J. pr.* [2] 105, 161). Beim Schütteln von Salicylsalicylsäurechlorid mit 2 Mol Ammoniak in Chloroform unter Kühlung (*A.*, *R.*, *A.* 489, 6). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 150—155° vorgewärmtes Bad, erstarrt sogleich wieder und schmilzt erneut bei 185—189° (*A.*, *R.*; *A.*, *Mitarb.*, *A.* 442, 21, 22). — In 100 g Chloroform lösen sich bei 20° 1,896 g; sehr schwer löslich in Benzol (*A.*, *R.*). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung (*A.*, *R.*). — Lagert sich bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 145° oder bei 1-stdg. Erhitzen auf 140° vollständig in Disalicylamid (S. 58) um (*A.*, *Mitarb.*). Beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroform-Lösung bildet sich das Ammoniumsalz des Disalicylamids (*A.*, *R.*).

**O-[2-Methoxy-benzoyl]-salicylamid, [O-Methyl-salicyl]-salicylsäure-amid**  $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Salicylamid und 2-Methoxy-benzoylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* 442, 25). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt nach dem Eintauchen in ein auf  $80^\circ$  vorgewärmtes Bad je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen  $126,5^\circ$  und  $135^\circ$  und lagert sich dabei in O-Methyl-disalicylamid (S. 58) um.

**Acetylsalicyl-salicylsäure-amid**  $C_{16}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Salicylsalicylsäure-amid und Acetylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, RIEPENKROGER, *A.* 439, 6), bequemer durch Umsetzung von Acetylsalicyl-salicylsäure-chlorid mit Ammoniak in Chloroform (*A., R., A.* 439, 7). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*:  $158-159^\circ$ . Sehr schwer löslich in Chloroform.

**2-Oxy-benzonitril, Salicylsäure-nitril, 2-Cyan-phenol**  $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 96; E I 46). *B.* Neben 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin beim Erhitzen von Salicylaldehyd-acetyloxim auf  $140-150^\circ$  und Destillieren des Rückstands unter gewöhnlichem Druck (LINDEMANN, THIELE, *A.* 449, 66). Neben Disalicylamid beim Erwärmen von Salicylamid mit Phosgen in neutralen Lösungsmitteln im Rohr auf ca.  $90^\circ$  (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 235). Bei längerem Erhitzen von Indoxazen (*L., Th., A.* 449, 67). Beim Schmelzen von Indoxazen-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 4308) (*L., CISSÉE, J. pr.* [2] 122, 258). — *F.*:  $98^\circ$  (*L., C.*).  $D_4^{20}$ : 1,1052;  $n_D^{20}$ : 1,5372;  $n_D^{25}$ : 1,5436;  $n_D^{30}$ : 1,5600 (*v. AUWERS, B.* 57, 466). — Geht beim Erhitzen auf  $160^\circ$  im Rohr in 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (vgl. E I 26, 36) über (COUSIN, VOLMAR, *C. r.* 158 [1914], 951; *Bl.* [4] 15 [1914], 416). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäbr. Alkohol Bis-[2-oxy-benzyl]-amin (Syst. Nr. 1855) (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 847).

**2-Methoxy-benzonitril, O-Methyl-salicylsäure-nitril, 2-Cyan-anisol**  $C_8H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 97). *B.* Aus diazotiertem o-Anisidin durch Einw. von Nickel(II)-cyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* 183, 422). Aus Salicylsäurenitril und Dimethyläufat in alkal. Lösung (*v. AUWERS, B.* 57, 465). —  $Kp_{20}$ :  $146^\circ$  (*v. AU.*).  $D_4^{20}$ : 1,1063;  $n_D^{20}$ : 1,5418;  $n_D^{25}$ : 1,5479;  $n_D^{30}$ : 1,5633 (*v. AU., B.* 57, 464, 466). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid Acetyl-2-methoxy-benzylamin (Syst. Nr. 1855) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2912).

**2-Phenoxy-benzonitril, 2-Cyan-diphenyläther**  $C_{13}H_9ON = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-diphenyläther nach SANDMEYER (SUTER, *Am. Soc.* 51, 2584). — Nicht rein erhalten. Gelbes Öl.  $Kp_{14}$ :  $188^\circ$  (korr.).

**2-Acetoxy-benzonitril, Acetylsalicylsäure-nitril**  $C_9H_7O_3N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 97). Gibt bei der Umsetzung mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther bei  $0^\circ$  und aufeinanderfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat und mit siedender 0,5n-Natronlauge 3-Oxy-xanthon (Syst. Nr. 2514) und geringere Mengen 2.4.2'-Trioxy-benzophenon; bei der analogen Umsetzung mit Pyrogallol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedendem Wasser erhält man kleine Mengen 2.3.4.2'-Tetraoxy-benzophenon und sehr wenig 3.4-Dioxy-xanthon (Syst. Nr. 2535) und Gallacetophenon (ATEKINSON, HELLBON, *Sec.* 1926, 2689, 2690).

**Acetonoxim-[2-acetoxy-benzoat], Acetylsalicyl-acetonoxim**  $C_{12}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. LINDEMANN, CISSÉE, *J. pr.* [2] 122, 243. — *B.* Beim Schütteln von Acetylsalicylsäure-chlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid, Sodalösung und Aceton (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 254). — Nadeln (aus Toluol). *F.*:  $105-106^\circ$  (*L., SCH.*). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Wasser und Toluol, schwer löslich in Benzol und Benzin (*L., SCH.*). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $200^\circ$  unter Dunkelfärbung und Abgabe von Essigsäure (*L., SCH.*). Gibt beim Kochen mit Alkalilauge Salicylsäure (*L., SCH.*). Beim Kochen mit starkem Ammoniak entsteht Salicylamid (*L., SCH.; L., C., J. pr.* [2] 122, 243).

**2-Oxy-benzhydroxamsäure, Salicylhydroxamsäure**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot OH$  (H 98; E I 47). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad 2-Oxy-benzhydroxamsäure-acetat (s. u.) (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 253; SCOTT, MORE, *Am. Soc.* 49, 2548).

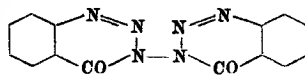
**2-Oxy-benzhydroxamsäure-acetat, Salicylhydroxamsäure-acetat, Salicylacethydroxamsäure**  $C_8H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Salicylhydroxamsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 253; SCOTT, MORE, *Am. Soc.* 49, 2548). — Nadeln (aus Benzol). *F.*:  $141-142^\circ$  (*L., SCH.*),  $142^\circ$  (*Sc., M.*). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Benzoxazolone, Essigsäure und anderen Produkten (*L., SCH., A.* 451, 245); die Umwandlung in Benzoxazolone erfolgt leichter beim Auflösen in 10%iger Natronlauge (*L., SCH., A.* 451, 253) und beim Kochen einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes (*Sc., M.*). — Kaliumsalz. Explodiert beim Eintauchen in ein auf  $85^\circ$  erhitztes Bad (*Sc., M.*).

**2-Oxy-benzhydroxamsäure-benzoat, Salicylhydroxamsäure-benzoat**  $C_{14}H_{11}O_4N=HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Salicylhydroxamsäure durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder durch Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (SCOTT, MOTE, *Am. Soc.* 49, 2548). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 153°. — Die Salze liefern beim Erhitzen mit Wasser Benzoxazon und die entsprechenden Benzoate.-Natriumsalz. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Kaliumsalz. Explodiert beim Eintauchen in ein auf 81° erhitztes Bad.

**Salicylsäure-hydrazid, Salicylhydrazin**  $C_7H_5O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  (H 100). Beim Eintragen von 3 Mol Kaliumeisen(III)-cyanid in eine Lösung von Salicylhydrazin in überschüssigem wäbr. Ammoniak entstehen Salicylsäure-salicylidenhydrazid und Salicylaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

**Salicylsäure - salicylidenhydrazid, Salicylaldehyd - salicylhydrazon**  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (E I 47). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 275° (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

**N,N'-Disalicyl-hydrazin**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (H 100). *B.* Durch Erhitzen von Bisbenzazimid (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3876) mit Eisessig und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] 118, 147). — F: 303° (Zers.).



**2-Methoxy-benzoylhydrazin, O-Methyl-salicylsäure-hydrazid**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Methoxy-benzoesäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (KALB, GROSS, *B.* 59, 734). — Krystalle (aus Benzol). F: 80—81°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol. Wird durch wenig Wasser verflüssigt. — Gibt bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumeisen(III)-cyanid in wäbr. Ammoniak je nach der Ammoniak-Konzentration wechselnde Mengen 2-Methoxy-benzoesäure-[2-methoxy-benzylidenhydrazid] und 2-Methoxy-benzaldehyd. — Hydrochlorid  $C_9H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195° (Zers.).

**2-Methoxy-benzoesäure - [2-methoxy-benzylidenhydrazid]**  $C_{18}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148° (KALB, GROSS, *B.* 59, 734). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

**2-Acetoxy-benzoesäure-azid, Acetylsalicylsäure-azid**  $C_9H_7O_3N_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus Acetylsalicylsäure-chlorid und Natriumazid in eisalkalem wäbrigem Aceton (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 461, 252). — Krystalle (aus Benzol). F: 64—65° (Zers.). Löslich in kaltem Eisessig und Benzol, schwerer löslich in Benzin. — Gibt beim Kochen mit Benzol 2-Acetoxyphenylisocyanat.

#### Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

**4-Fluor-2-oxy-benzoesäure, 4-Fluor-salicylsäure**  $C_7H_5O_3F$ , Formel I auf S. 62. *B.* Durch Kochen von 4-Fluor-2-methoxy-benzoesäure mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1929, 1639). — Nadeln (aus Wasser). F: 186°.

**4-Fluor-2-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_3F = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4F \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 4-Fluor-2-methoxy-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1929, 1639). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°.

**3-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 3-Chlor-salicylsäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel II auf S. 62 (H 101; E I 47). *B.* Neben 5-Chlor-salicylsäure bei der Einw. von Chlor auf Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung (TISCHTSCHENKO, *ж.* 60, 162; *C.* 1928 II, 767). — Liefert beim Erhitzen o-Chlor-phenol.

**3-Chlor-2-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-2-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in heißer Kaliumdicarbonat-Lösung (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* 128, 2851). — Blättchen. F: 117°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30°, zuletzt unter Erwärmen, 3-Chlor-5-nitro-2-methoxy-benzoesäure (S. 69).

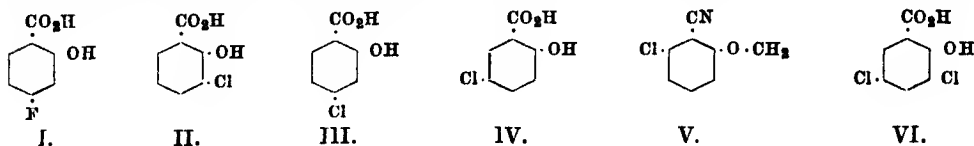
**3-Chlor-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 101). Eine von PIATTI, BADOLATO (*R. A. L.* [5] 33 I, 477) so bezeichnete Verbindung ist dem Schmelzpunkt zufolge wahrscheinlich 5-Chlor-salicylsäure-methylester (S. 62) gewesen.

**4-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 4-Chlor-salicylsäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel III auf S. 62 (H 101; E I 47). *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Chlor-benzoesäure in Eisessig + 1 n-Schwefelsäure an einer Platin-Anode bei 60—70°, neben anderen Produkten (FICHTER, ADLER, *Helv.* 9, 283).

Beim Kochen von 4-Chlor-2-methoxy-benzoessäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1742). Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-amino-benzamid mit salpetriger Säure (HUNN, *Am. Soc.* 45, 1027). — F: 211° (unter Sublimation und geringer Zersetzung) (Ho., J.), 207° (korr.) (HUNN).

**4-Chlor-2-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 4-Chlor-2-methoxy-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1741). — Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 148°.

**4-Chlor-2-oxy-benzonitril, 4-Chlor-salicylsäure-nitril**  $C_7H_4ONCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-indoxazen-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 4308) oder deren Methyl ester mit 2n-Natronlauge (LINDEMANN, CISSÉ, *J. pr.* [2] 122, 255). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei ca. 110°. F: 155°; die Schmelze erstarrt bei 180—200° wieder infolge Bildung eines gelben Kyaphenin-Derivats. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzin und Benzol.



**5-Chlor-2-oxy-benzoessäure, 5-Chlor-salicylsäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel IV (H 102; E I 47). *B.* Bei der Chlorierung von Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung, neben 3-Chlor-salicylsäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 60, 162; *C.* 1928 II, 767) oder in Eisessig, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff (vgl. H 102) (FILIPPI, *Arch. Farmacol. speriment.* 30 [1920], 122). Beim Behandeln von Salicylsäure mit 3,4%igem Wasserstoffperoxyd und konz. Salzsäure (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1363). Beim Kochen von diazotierter 5-Amino-salicylsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (WEIL, TRAU, MARCEL, *B.* 55, 2664; BRENNANS, GIROD, *C. r.* 186, 1554). Neben Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-selenid (Syst. Nr. 1105) beim Erwärmen von 3 Mol Salicylsäure mit 1 Mol, Selenoxychlorid (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* 1928, 3269). — F: 173—174° (WITTIG, *B.* 57, 91), 172° (Maquennescher Block) (LEULIER, PINET). — Liefert beim Erhitzen 4-Chlor-phenol (TISCHTSCHENKO). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und schwach saurer Sulfidlösung in Gegenwart von Borsäure 5-Chlor-salicylaldehyd (WEIL, TR., MA.). Gibt beim Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in verd. Natronlauge 4-Chlor-2,6-dijod-phenol (BR., G.). — Baetericide Wirkung: ROCHAIX, PINET, *C.* 1927 II, 2684.

**5-Chlor-2-methoxy-benzoessäure, Methyläther-5-chlor-salicylsäure**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$  (H 103). *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-methoxy-benzonitril mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] 120, 207). — F: 82°.

**5-Chlor-2-acetoxy-benzoessäure, O-Acetyl-5-chlor-salicylsäure**  $C_9H_7O_4Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$  (H 103). BRENNANS, GIROD (*C. r.* 186, 1554) geben den Schmelzpunkt 142° an.

**5-Chlor-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 103). *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von Chlorpikrin in Salicylsäuremethylester (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 83 I, 477). — F: 48°.

**5-Chlor-2-methoxy-benzoessäure-methylester**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäure und Dimethylsulfat in Natronlauge (D: 1,36) unter anfänglichem Erwärmen (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] 120, 208). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 5-Chlor-2-methoxy-benzoessäure in siedendem Methanol (B., P.). — Öl. Kp: 235° bis 240°. — Färbt sich beim Aufbewahren gelb.

**5-Chlor-2-methoxy-benzonitril, 4-Chlor-2-cyan-anisol**  $C_8H_6ONCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Kupfer(I)-cyanid auf diazotiertes 4-Chlor-2-amino-anisol (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] 120, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Toluol, Xylol und heißem Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

**6-Chlor-2-methoxy-benzonitril, 3-Chlor-2-cyan-anisol**  $C_8H_6ONCl$ , Formel V. *B.* Aus 3-Chlor-2-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* 1928, 192). — Nadeln. F: 114,5°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig.

**3,5-Dichlor-2-oxy-benzoessäure, 3,5-Dichlor-salicylsäure**  $C_7H_4O_3Cl_2$ , Formel VI (H 104; E I 48). *B.* Bei der Oxydation von 6,8-Dichlor-cumarin mit alkalischer Permanganatlösung (DEY, ROW, *Soc.* 125, 560). Beim Chlorieren von Salicylsäure mit 30%igem Wasserstoffperoxyd und konz. Salzsäure (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1363). — Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäbr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Gibt bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in verd. Natronlauge 4,6-Dichlor-2-jod-phenol (BRENNANS, GIROD, *C. r.* 186, 1555). Beim Erhitzen

mit Phosphortrichlorid in Xylol entsteht [4.6-Dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 105). Beim Erwärmen mit 2 Mol  $\text{PCl}_5$  im Rohr auf 50—80° bildet sich Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (A.). — Bactericide Wirkung: ROCHAIX, PINET, C. 1927 II, 2684.

**Metaphosphorigsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester], [4.6-Dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit**  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{P} = \text{OP} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{COCl}$  (H 106). Beim Einleiten von Chlor in die geschmolzene Substanz bei 60° entsteht Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 105).

**Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid**  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{P} = \text{Cl}_2\text{P}(\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{COCl}$ . B. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes [4.6-Dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit bei 60° (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 105). — Nadeln (aus Äther). F: 56—58°.  $\text{Kp}_{11}$ : 183°. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Äther, sehr leicht in Benzol. — Wird durch Wasser leicht zersetzt. Beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  auf 165° entsteht Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid.

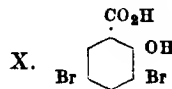
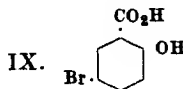
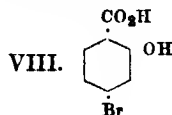
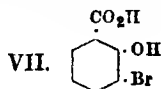
**Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid**  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_4\text{P} = \text{Cl}_4\text{P} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{COCl}$  (vgl. H 106). B. Durch Einw. der berechneten Menge  $\text{PCl}_5$  auf 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, A. 346 [1906], 308) oder auf 3.5-Dichlor-salicylsäure (L. ANSCHÜTZ, A. 454, 106) bei 50—60°. Beim Erhitzen von Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid mit  $\text{PCl}_5$  im Rohr auf 165° (L. A.). — Derbe Krystalle (aus Aceton oder Äther). F: 102—104° (R. A., M.; L. A.). — Gibt beim Kochen mit Wasser 3.5-Dichlor-salicylsäure (R. A., M.).

**3 - Brom - 2 - oxy - benzoessäure, 3 - Brom - salicylsäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ , Formel VII (H 107; E I 48). B. Beim Erhitzen von (krystallwasserhaltiger) 3-Brom-2-oxy-benzoessäure-sulfonsäure-(5) (Syst. Nr. 1588) über den Schmelzpunkt (MELDRUM, SHAH, Soc. 128, 1990). Durch Erhitzen von 3-Brom-2-oxy-benzoessäure-sulfonsäure-(5) mit sirupöser Phosphorsäure auf 130° und nachfolgendes Einleiten von überhitztem Dampf bei 155—160° (M., SH.). — F: 184,5°. Leicht löslich in Methanol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform und Benzin. — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz krystallisieren in Nadeln.

**3-Brom-2-methoxy-benzoessäure**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von 3-Brom-salicylsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MELDRUM, SHAH, Soc. 128, 1991). — Nadeln (aus Benzin). F: 136°. Leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser.

**4-Brom-2-oxy-benzoessäure, 4-Brom-salicylsäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ , Formel VIII (E I 48). B. Beim Kochen von 4-Brom-2-methoxy-benzoessäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HODGSON, JENKINSON, Soc. 1927, 1742, 3042). — Tafeln. F: 214°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

**4-Brom-2-methoxy-benzoessäure**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf 4-Brom-2-methoxy-benzaldehyd (HODGSON, JENKINSON, Soc. 1927, 1741, 3042). — F: 155°.



**5 - Brom - 2 - oxy - benzoessäure, 5 - Brom - salicylsäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ , Formel IX (H 107; E I 48). B. Durch Bromierung von Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung (TISCHTSCHENKO, ZK. 60, 159; C. 1928 II, 767). Beim Behandeln von Salicylsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure und 11%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, Bl. [4] 41, 1366). Durch Behandlung von diazotierter 5-Amino-salicylsäure mit Bromwasserstoffsäure und Kupferpulver (BRENANS, GIROD, C. r. 186, 1128). — Gibt bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in verd. Natronlauge 4-Brom-2.6-dijod-phenol (BE., G.). — Bactericide Wirkung: ROCHAIX, PINET, C. 1927 II, 2684.

**5-Brom-2-methoxy-benzoessäure, Methyläther-5-brom-salicylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 108). B. Durch Einw. von Brom auf 2-Methoxy-benzoessäure in Wasser (BILLMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 282) oder in verd. Essigsäure (MELDRUM, SHAH, Soc. 128, 1985) oder auf 2-Methoxy-benzoessäure-sulfonsäure-(5) (Syst. Nr. 1588) in verd. Schwefelsäure (M., SH.). Durch Oxydation von 5-Brom-2-methoxy-toluol mit Kaliumpermanganat in siedender verdünnter Kalilauge (M., SH.). — F: 120—120,5° (B., L.), 121,5° (M., SH.).

**5-Brom-2-acetoxy-benzoessäure, Acetyl-5-brom-salicylsäure**  $C_9H_7O_4Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$  (H 108). Nadeln. F: 156° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hptw.) (BRENNANS, GIBOD, *C. r.* 186, 1128). — Therapeutische Anwendung: WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 396.

**3.5-Dibrom-2-oxy-benzoessäure, 3.5-Dibrom-salicylsäure**  $C_7H_4O_3Br_2$ , Formel X auf S. 63 (H 109; E I 49). *B.* Durch Behandeln von Salicylsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure und 11%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1367) oder mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von unterbromiger Säure (BILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] 88, 1475). Bei der Oxydation von 6.8-Dibrom-cumarin (Syst. Nr. 2464) mit alkalischer Permanganatlösung (DEY, Row, *Soc.* 125, 560). — F: 228° (L., P.). — Gibt bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natronlauge 4.6-Dibrom-2-jod-phenol (BRENNANS, GIBOD, *C. r.* 186, 1130). — Wird im Organismus in kurzer Zeit zerstört (FILIPPI, *Arch. Pharmacol. experim.* 80, 117; *C.* 1921 III, 1173). Bactericide Wirkung: ROCHAIX, PINET, *C.* 1927 II, 2684.

**3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid**  $C_7H_3O_3ClBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot COCl$  (H 111; E I 49). Liefert beim Behandeln mit Natriumazid in kaltem wässrigem Aceton 3.5-Dibrom-salicylsäure-azid; in Eisessig-Lösung entsteht außerdem Acetyl-3.5-dibrom-salicylsäure (vgl. H 110) (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 247).

**3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzoylchlorid**  $C_9H_5O_3ClBr_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus Acetyl-3.5-dibrom-salicylsäure (H 110) durch Erhitzen mit  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 248). — Krystalle. F: 68—69°.  $Kp_{90}$ : 184°. Leicht löslich in Benzin, Benzol und Aceton. — Zersetzt sich an der Luft allmählich.

**3.5-Dibrom-2-oxy-benzamid, 3.5-Dibrom-salicylsäure-amid**  $C_7H_5O_2NBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 112). *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-salicylsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 11). — F: 188—189°.

**3.5-Dibrom-2-oxy-benzonitril, 3.5-Dibrom-salicylsäurenitril**  $C_7H_3ONBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CN$  (H 112). *B.* Durch Bromierung von Salicylsäurenitril bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 11). Beim Schmelzen von 3.5-Dibrom-2-oxy- $\beta$ -benzaldoxim-O-acetat (E II 8, 47) (L., THIELE, *A.* 449, 74). Aus 5.7-Dibrom-indoxazone (Syst. Nr. 4195) bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge (L., M., *A.* 446, 10). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 174° (L., M.). — Beim Schmelzen entsteht 2.4.6-Tris-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. Nr. 3868) (L., TH., *A.* 449, 73). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dibrom-salicylamid (L., M.).

**3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzonitril**  $C_9H_5O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-salicylsäure-nitril mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 11). Durch 2-stdg. Kochen von  $\beta$ -3.5-Dibrom-salicylaldoxim mit Acetanhydrid (L., THIELE, *A.* 449, 75). — Krystalle (aus Alkohol); F: 97° (L., M.). Krystalle (aus Eisessig); F: 85—87° (L., TH.). Leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Benzin, Alkohol, Eisessig oder Chloroform (L., TH.).

**3.5-Dibrom-salicylsäure-azid**  $C_7H_3O_2N_3Br_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid und Natriumazid in Eisessig oder besser in kaltem wässrigem Aceton (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 247, 248). — Nadeln (aus Benzin). F: 114° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen auf 130°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5.7-Dibrom-benzoxazolone-(2) (Syst. Nr. 4278).

**3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzoessäure-azid**  $C_9H_5O_2N_3Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzoylchlorid und Natriumazid in eiskaltem wässrigem Aceton (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 451, 249). — Krystalle (aus Eisessig oder Petroläther). F: 74° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Benzol 3.5-Dibrom-2-acetoxy-phenylisocyanat. Beim Kochen mit Eisessig entsteht 4.6-Dibrom-2-acetamino-phenol.

**3-Jod-2-oxy-benzoessäure, 3-Jod-salicylsäure**  $C_7H_5O_3I$ , Formel I (H 112; vgl. a. x-Jod-salicylsäure, E I 49). *B.* Aus 3-Amino-salicylsäure durch Behandeln des Sulfats mit Natriumnitril in Wasser und Erwärmen der Diazolösung mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 80—90° (BRENNANS, PROST, *C. r.* 176, 1628). Durch Behandeln von salzsaurer 3-Jod-5-amino-salicylsäure mit Isocamylnitril in alkoh. Lösung und nachfolgendes Kochen (BR., P., *C. r.* 178, 1825). Aus 3-Cyanmercuri-salicylsäure (Syst. Nr. 2354) und Jod-Kaliumjodid-Lösung in Wasser (BOEDCKER, WUNSTORF, *Ar.* 1925, 433). — F: 199° (BR., P.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform und Benzol (BR., P., *C. r.* 176, 1628). — Gibt beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Alkohol 3.5-Dijod-salicylsäure (BR., P., *C. r.* 176, 1628).

**3-Jod-2-acetoxy-benzoessäure, Acetyl-3-jod-salicylsäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Jod-salicylsäure und Acetanhydrid (BRENNANS, PROST, *C. r.* 176, 1628). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135°.

**3-Jod-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_9O_3I = HO \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 3-Jod-salicylsäure mit alkoh. Schwefelsäure (BRENANS, PROST, *C. r.* 176, 1628). — Öl.

**4-Jod-2-oxy-benzoesäure, 4-Jod-salicylsäure**  $C_7H_5O_3I$ , Formel II. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-2-methoxy-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1742, 3043). Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1012). — Tafeln; F: 230° (Zers.) (H., J.). Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich von 200° an unter Braunfärbung und schmilzt bei 228° (B., P.). Gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung (H., J.).

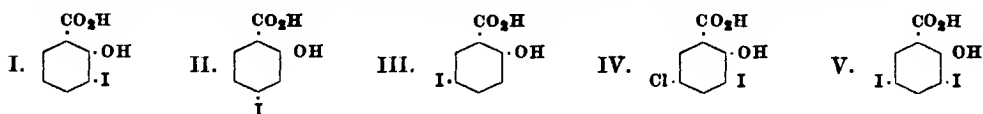
**4-Jod-2-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_9O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 4-Jod-2-methoxy-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1741, 3043). — Sublimiert bei 120—130°; F: 150°. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Abspaltung von Jod.

**4-Jod-2-acetoxy-benzoesäure, Acetyl-4-jod-salicylsäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . Krystalle. F: 156° (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1012). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform und Benzol.

**4-Jod-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_9O_3I = HO \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-salicylsäure-äthylester in schwefelsaurer Lösung, Eintragen der Diazolösung in kalte Jodwasserstoffsäure und nachfolgendes Erwärmen auf 90° (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1012). — Erstarrt in der Kälte zu Nadeln. F: 21°.

**5-Jod-2-oxy-benzoesäure, 5-Jod-salicylsäure**  $C_7H_5O_3I$ , Formel III (H 112; vgl. a.  $\alpha$ -Jod-salicylsäure, E I 49). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Jod auf Salicylsäure in Alkohol (H 112) vgl. BRENANS, GIROD, *C. r.* 186, 1851. Durch Umsetzung von salzsaurer 5-Jod-3-amino-salicylsäure mit Isoamylnitrit in absol. Alkohol und Kochen der erhaltenen Diazolösung (BR., PROST, *C. r.* 178, 1825). Aus dem Kaliumsalz der 5-Cyanmercuri-salicylsäure (Syst. Nr. 2354) und Jod-Kaliumjodid-Lösung in Wasser (BOEDECKER, WUNSTORF, *Ar.* 1925, 433). — Darstellung durch Diazotieren von 5-Amino-salicylsäure in schwefelsaurer Lösung, Eintragen der Diazolösung in kalte konzentrierte Jodwasserstoffsäure und nachfolgendes Erwärmen auf 80—90°: BR., P., *C. r.* 176, 1627. — F: 198° (BR., P., *C. r.* 176, 1627), 196° (BOE., W.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform und Benzol (BR., P., *C. r.* 176, 1627). — Gibt beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Alkohol 3.5-Dijod-salicylsäure (BR., P., *C. r.* 176, 1627). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung (2 Mol Jod) in verd. Natronlauge entsteht 2.4.6-Trijod-phenol (BR., G.).

Natriumsalz der 5-Jod-salicylsäure(?). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112.



**5-Jod-2-acetoxy-benzoesäure, Acetyl-5-jod-salicylsäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Jod-salicylsäure und Acetanhydrid (BRENANS, PROST, *C. r.* 176, 1628). — Nadeln (aus Chloroform). F: 166° (B., P.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 566. Therapeutische Anwendung (Aspriodin): WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 396.

**5-Jod-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_9O_3I = HO \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 113). *B.* Bei 18-stdg. Kochen von 5-Jod-salicylsäure mit alkoh. Schwefelsäure (BRENANS, PROST, *C. r.* 176, 1628).

**5-Chlor-3-jod-2-oxy-benzoesäure, 5-Chlor-3-jod-salicylsäure**  $C_7H_4O_3ClI$ , Formel IV (H 113). Wird im Organismus zerstört (FILIPPI, *Arch. Pharmacol. experim.* 30, 117; *C.* 1921 III, 1173).

**3.5-Dijod-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dijod-salicylsäure**  $C_7H_3O_3I_2$ , Formel V (H 113; E I 50). *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Dijod-salicylaldehyd mit Permanganat in Aceton (HENRY, SHARP, *Soc.* 121, 1057). Zur Bildung durch Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Salicylsäure in Alkohol (H 113) vgl. BRENANS, GIROD, *C. r.* 186, 1851. Entsteht auch bei analoger Behandlung von 3-Jod-salicylsäure oder 5-Jod-salicylsäure (BR., PROST, *C. r.* 176, 1628). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 25 g Salicylsäure in 225 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Rühren mit einer Lösung von 62 g Jodmonochlorid in 165 cm<sup>3</sup> Eisessig und verdünnt das Reaktionsgemisch mit 725 cm<sup>3</sup> Wasser; Ausbeute ca. 90% (WOOLLETT, JOHNSON, *Org. Synth.* 14 [1934], 52; *Coll. Vol. II* [1943], 343; vgl. COFMAN, *G.* 50 II, 297). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 235—236° (W., J.), 228—230° (Zers.) (C.). Löst sich bei 10° in ca. 6000, bei 25° in ca. 5200 Tln. Wasser (C., *G.* 50 II, 299); leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform und

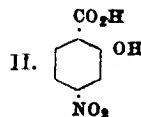
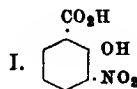
Benzol (B., P.). — Gibt in alkal. Lösung mit 1 Mol Jod (+ Kaliumjodid) 2.4.6-Trijod-phenol, mit 2 Mol Jod Lautemanns Rot (E II 6, 204) (BRENANS, GIROD, *C. r.* 186, 1852). — Zersetzt sich im Organismus teilweise unter Jodabspaltung (FILIPPI, *Arch. Pharmacol. experim.* 30, 121; *C.* 1921 III, 1173). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 566. Therapeutische Anwendung (Diosal): WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 396.

**3.5-Dijod-2-acetoxy-benzoessäure, Acetyl-3.5-dijod-salicylsäure**  $C_9H_6O_5I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.5-Dijod-salicylsäure und Acetanhydrid (BRENANS, PROST, *C. r.* 176, 1629). — Blättchen (aus Chloroform). F: 153°.

**3.5-Dijod-salicylsäure-methylester**  $C_9H_6O_5I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 113). Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Anwendung (Sanofom): H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 566.

**3.5-Dijod-salicylsäure-d-bornylester**  $C_{17}H_{20}O_5I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus 3.5-Dijod-salicylsäure und d- $\alpha$ -Pinen (DEZANI, *Giorn. Farm. Chim.* 75, 256; *C.* 1926 II, 2983). — Nadeln (aus Aceton). F: 148°.  $[\alpha]_D^{18}$ : +24,7° (Chloroform; c = 20). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Essigester und Aceton, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Xylol. — Pharmakologisches Verhalten: D., *Arch. pharmacol. experim.* 42, 48; *C.* 1927 I, 2845. Therapeutische Anwendung: D., *Giorn. Farm. Chim.* 75, 256.

**3-Nitro-2-oxy-benzoessäure, 3-Nitro-salicylsäure**  $C_7H_5O_6N$ , Formel I (H 114; E I 50). B. Durch Erwärmen von 3-Cyanmercuri-salicylsäure (Syst. Nr. 2354) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (RUPP, GERSCH, *Ar.* 1926, 90). Neben 5-Nitro-salicylsäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) auf Salicylsäure bei Zimmertemperatur;



zur Trennung neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit heißer konzentrierter Kaliumcarbonat-Lösung, wobei das Monokaliumsalz der 3-Nitro-salicylsäure ausfällt; die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von konz. Kalilauge das Dikaliumsalz der 5-Nitro-salicylsäure aus (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). — Schmilzt kristallwasserhaltig bei 128° bis 129°, wasserfrei bei 148—149° (M., H.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc. 1926*, 777. Flockende Wirkung des 3-Nitro-salicylat-Ions auf  $Fe(OH)_3$ -Sol: HERMANN, *Helv.* 9, 786. — Wird durch Titantrichlorid in stark schwefelsaurer siedender Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre quantitativ reduziert (ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* 12, 997; *C.* 1921 II, 623). Beim Erwärmen mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Wasser entsteht ein bei 148° schmelzendes Trijodnitrophenol (KRISHNA, POPE, *Soc.* 121, 800). Gibt beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung 5-Jod-3-nitro-salicylsäure und geringe Mengen 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1825). —  $K_2C_7H_4O_6N$ . Hochrote Nadeln. Zieht unter Gelbfärbung Wasser an (M., H.). —  $Ba(C_7H_4O_6N)_2$ . Löslichkeit in Wasser bei 31°: 0,15 (g in 100 g Lösung?) (M., H.).

**3-Nitro-2-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (E I 50). B. Neben 4-Nitro-2-methoxy-benzoessäure und 5-Nitro-2-methoxy-benzoessäure (Hauptprodukt) beim Eintragen einer Mischung aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 2-Methoxy-benzoessäure in Acetanhydrid bei -5° bis -8° (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1653, 1656). — F: 194—196°.

**3-Nitro-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_6N = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 115). B. Bei der Einw. von Wismutnitrat auf Salicylsäure-methylester in Eisessig (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* 59, 203). — Ein nach den Angaben von KELLER (*Ar.* 246, 42; H 115) dargestelltes Präparat bildete hellgelbe Kristalle (aus Alkohol); F: 132° (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). Bildet mit 5-Nitro-salicylsäuremethylester ein Eutektikum vom Schmelzpunkt 96°<sup>1)</sup> (M., H.).

**3-Nitro-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_9O_6N = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 115). Würfel (aus Petroläther). F: 48,5° (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). Leicht löslich.

**3-Nitro-salicylsäure-amid**  $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 116). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155° (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). —  $KC_7H_4O_6N_2 + H_2O$ . Orangefarbene Nadeln (aus Wasser).

**4-Nitro-2-oxy-benzoessäure, 4-Nitro-salicylsäure**  $C_7H_5O_6N = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . Formel II (H 116; E I 50). Darstellung durch Diazotieren von 4-Nitro-2-amino-benzoessäure und Verkochen der Diazolösung: BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1011. — F: 232—233°; zersetzt

<sup>1)</sup> Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich die H 115 mitgeteilten Schmelzpunkte auf dieses Eutektikum beziehen.



sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei Einw. der üblichen Reduktionsmittel 3-Aminophenol.

**4-Nitro-2-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (E I 50). *B.* s. bei 3-Nitro-2-methoxy-benzoessäure (S. 66). — F: 147—149° (FROBLICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1656).

**4-Nitro-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_9O_5N = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 51). F: 86° bis 87° (KONDO, NAKAJIMA, MURAKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1922, Nr. 483, S. 2; *C.* 1922 III, 606; *Chem. Abstr.* 16 [1922], 3078).

**4-Nitro-2-oxy-benzonitril, 4-Nitro-salicylsäure-nitril**  $C_7H_5O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$  (E I 51). *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -2,4-Dinitro-benzil-7-oxim (E II 7, 684; vgl. a. E I 7, 396) mit 2n-Natronlauge (BISHOP, BRADY, *Soc.* 121, 2369; 1926, 811; vgl. BORSCHKE, *A.* 390 [1912], 29).

**4-Nitro-2-oxy-benzhydroxamsäure**  $C_7H_5O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-2-oxy-benzhydroxamsäure-acetat mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (LINDEMANN, CISSÉE, *A.* 469, 56). Aus 6-Nitro-3-oxy-indoxazen (Syst. Nr. 4277) durch Einw. von 90%iger Ameisensäure oder von überschüssigem Alkali (L., C., *A.* 469, 49, 50). — Gelbliche Nadeln (aus Ameisensäure). F: 214°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit 5n-Salzsäure auf 150° 4-Nitro-salicylsäure (L., C., *A.* 469, 50). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 6-Nitro-benzoxazon (Syst. Nr. 4278) (L., C., *A.* 469, 57). — Natriumsalz. Gelb. Löslich in Wasser.

**4-Nitro-2-oxy-benzhydroxamsäureacetat**  $C_9H_9O_6N_2 = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-2-oxy-benzhydroxamsäure mit Acetanhydrid (LINDEMANN, CISSÉE, *A.* 469, 57). Aus 6-Nitro-3-oxy-indoxazen (Syst. Nr. 4277) beim Aufbewahren oder schwachen Erwärmen mit Eisessig (L., C., *A.* 469, 56). Bei der Einw. von Natriumnitrit und starker Essigsäure auf 6-Nitro-3-amino indoxaz n (Syst. Nr. 4277) bei Zimmertemperatur (L., C., *A.* 469, 56). — Kristalle (aus Eisessig). F: 184°. Schwer löslich in Benzol und Benzol, leichter in Alkohol, heißem Wasser und Eisessig. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 6-Nitro-benzoxazon (Syst. Nr. 4278); dieses bildet sich auch beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge oder bei schwachem Erwärmen mit 1 Mol Natronlauge (L., C., *A.* 469, 49 Anm. 1), während beim Behandeln mit überschüssiger 10%iger Natronlauge 4-Nitro-2-oxy-benzhydroxamsäure erhalten wird (L., C., *A.* 469, 56).

**5-Nitro-2-oxy-benzoessäure, 5-Nitro-salicylsäure**  $C_7H_5O_5N$ , s. nebenstehende Formel (H 116; E I 51). *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure + rauchender Salpetersäure bei 30° (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145); entsteht ferner neben 3-Nitro-salicylsäure beim  $O_2N$  Behandeln von Salicylsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) bei Zimmertemperatur (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). Durch Einw. von verd. Salpetersäure auf 5-Cyanmercuri-salicylsäure (Syst. Nr. 2354) auf dem Wasserbad (RUPP, GERSCH, *Ar.* 1926, 90). Bei der Oxydation von 6-Nitro-cumarin-sulfonsäure-(3) (Syst. Nr. 2632) mit alkal. Permanganat-Lösung (SEN, CHAKRAVARTI, *J. indian. chem. Soc.* 5, 437; *C.* 1928 II, 2241). — Darstellung durch Nitrierung von Salicylsäure mit Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig bei 20°: RAIZISS, PROSKOUBIAKOFF, *Am. Soc.* 44, 791. Trennung von 3-Nitro-salicylsäure s. S. 66. — 5-Nitro-salicylsäure scheidet sich aus Eisessig oder Aceton + Essigester in lösungsmittelfreien, triklin pinakoidalen Kristallen aus; die von FELS (Z. *Kr.* 37 [1903], 486) beschriebenen monoklinen Kristalle konnten nicht beobachtet werden (CHATTAWAY, CURJEL, *Soc.* 1926, 3210). Aus wäsr. Lösung erhält man oberhalb 41—43,5° die lösungsmittelfreien Kristalle, unterhalb dieser Temperatur feine, wahrscheinlich rhombische Nadeln mit 1  $H_2O$ ; die beiden Formen lassen sich beliebig ineinander umwandeln (CH., CU., *Soc.* 1926, 3210, 3212, 3213). F: 228° (R., P.). Dichte der lösungsmittelfreien Kristalle bei 18,5°: 1,654 (CH., CU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (MELDRUM, HIRVE). Löslichkeit (g in 100 g Wasser) des Hydrats zwischen 15° (0,061) und 40,1° (0,169) und der wasserfreien Säure zwischen 45° (0,200) und 99,5° (1,505): CH., CU. Elektromotorische Kraft der Kette: Ag/Silbersalz der 5-Nitro-salicylsäure (fest)/5-Nitro-salicylsäure (fest)/Chinhydron (fest)/Pt bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 52.

Wird durch Titantrichlorid in stark schwefelsaurer siedender Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre quantitativ reduziert (ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* 12, 997; *C.* 1921 II, 623). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäsr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Wasser ein bei 148° schmelzendes Trijodnitrophenol (KRISHNA, POPE, *Soc.* 121, 800). Beim Kochen von 5-Nitro-salicylsäure mit 2 Mol Quecksilber(II)-oxyd in Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure oder Eisessig sowie beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser erhält man Salze der 5-Nitro-3-hydroxymercuri-salicylsäure, der 5-Nitro-3,4(oder 3,6)-bis-hydroxymercuri-salicylsäure und der 5-Nitro-3,4,6-tris-hydroxymercuri salicylsäure (Syst. Nr. 2354) (RAIZISS, PROSKOUBIAKOFF, *Am. Soc.* 44, 791). — Insecticide Wirkung: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* 28 [1924], 402.



Ammoniumsalz  $NH_4C_7H_5O_5N$ . Bei 20° lösen 100 g Wasser 4,43 g, 100 g Methanol 4,41 g, 100 g Alkohol 1,96 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* 45, 3000). — Kaliumsalze:  $KC_7H_5O_5N$ . Goldgelbe Nadeln. Löslichkeit in Wasser bei 31°: 6,60 (g in 100 g Lösung?) (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). —  $K_2C_7H_5O_5N + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln (M., H.). — Bariumsalze:  $Ba(C_7H_5O_5N)_2 + 4H_2O$ . Löslichkeit in Wasser bei 31°: 1,33 (g in 100 g Lösung?) (M., H.). —  $BaC_7H_5O_5N + H_2O$  (M., H.).

5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure, Methyläther-5-nitro-salicylsäure  $C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 117; E I 51). B. Zu 48% neben 25% 3- und 27% 4-Nitro-2-methoxybenzoesäure beim Eintragen eines Gemisches aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 2-Methoxybenzoesäure in Acetanhydrid bei -5° bis -8° (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1656). Bei der Oxydation von 5-Nitro-2-methoxy-toluol mit verd. Permanganat-Lösung (GIBSON, *Soc.* 127, 48; SCHIRMANN, *B.* 62, 1805) und von 5-Nitro-2-methoxy-1- $[\alpha,\beta,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzol mit Permanganat in siedendem Aceton (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1928, 2917). — F: 161° (CH., CA.), 162—163° (MELDRUM, SHAH, *J. indian chem. Soc.* 8, 575; *C.* 1932 I, 1523). In Eisessig leichter löslich als 3- und 4-Nitro-2-methoxybenzoesäure (FR., Co.). — Kaliumsalz. Nadeln (CH., CA.).

5-Nitro-2-äthoxy-benzoesäure, Äthyläther-5-nitro-salicylsäure  $C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 118). B. Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Äthoxybenzoesäure (Äthyläthersalicylsäure) vgl. BEHBEND, HERRMANN, *A.* 429, 170. Durch Erwärmen von 5-Nitro-2-äthoxybenzylalkohol mit wädr. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (KLIEGL, HÖLLE, *B.* 59, 907). Durch Oxydation von dl-5-Nitro-2-äthoxy-mandelsäure mit Permanganat in siedender verdünnter Kalilauge (CHATTAWAY, *Soc.* 1926, 2725). — F: 163° (CH.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (CH.). Die Lösung in verd. Kalilauge ist tiefgelb (CH.). — Natriumsalz. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich (CH.).

5-Nitro-salicylsäure-methylester  $C_6H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 118). Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388). Bildet mit 3-Nitro-salicylsäure methylester ein bei 96° schmelzendes Eutektikum.

5-Nitro-salicylsäure-äthylester  $C_6H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 118). Monoklin prismatisch (CHATTAWAY, CURJEL, *Soc.* 1926, 3214). F: 102° (MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388), 96° (CH., CU.). D<sup>20</sup>: 1,429 (CH., CU.).

5-Nitro-2-oxy-benzamid, 5-Nitro-salicylsäure-amid  $C_7H_7O_5N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 119). Vgl. dazu MELDRUM, HIRVE, *J. indian chem. Soc.* 5, 95; *C.* 1928 I, 2388.

5-Nitro-2-oxy-benzonitril, 5-Nitro-salicylsäure-nitril, 4-Nitro-2-cyan-phenol  $C_6H_4O_5N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$  (H 119; E I 52). B. Entsteht aus 6-Chlor-3-nitro- $\alpha$ -benzaloxim (vgl. H 119) auch beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (LINDEMANN, THEILE, *A.* 449, 72). Aus 6-Chlor-3-nitro- $\beta$ -benzaloxim (E II 7, 203) beim Kochen mit 1n-Natronlauge (BRADY, BISHOP, *Soc.* 127, 1362). Aus 5-Nitro-indoxazin durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (L., TH., *A.* 449, 77) oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit 10%iger Natronlauge und Zersetzen des entstandenen gelben Natriumsalzes mit verd. Salzsäure (L., TH., *A.* 449, 72). — Darstellung durch Erwärmen von Salicylsäurenitril mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. Salpetersäure und Wasser: L., TH., *A.* 449, 72. — F: 197° (MEISENHÄMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 224), 194° (L., TH., *A.* 449, 72). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2,4,6-Tris-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-1,3,5-triazin (Syst. Nr. 3868) über (L., TH.; vgl. M., Z., v. K.). — Natriumsalz  $NaC_7H_5O_5N_2$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (M., Z., v. K.).

5-Nitro-2-methoxy-benzonitril, Methyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril  $C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$  (H 119; E I 52). B. Durch Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-benzonitril oder 6-Brom-3-nitro-benzonitril mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUDET, *R.* 43, 709). — F: 130°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Methanol, Alkohol, Äther und Petroläther.

5-Nitro-2-äthoxy-benzonitril, Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril  $C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$  (H 119). B. Durch Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-benzonitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUDET, *R.* 43, 709). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101°.

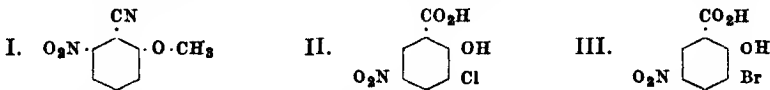
5-Nitro-2-phenoxy-benzonitril, 4-Nitro-2-cyan-diphenyläther  $C_{12}H_9O_5N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzonitril mit Phenol und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUDET, *R.* 43, 710). — Kristalle (aus Alkohol). F: 129°.

6-Nitro-2-methoxy-benzonitril, Methyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril  $C_6H_4O_5N_2$ , Formel I (H 120; E I 52). Darstellung durch Kochen von 1,3-Dinitrobenzol mit Kaliumcyanid und Methanol (H 120): RUSSELL, TEBBENS, *Org. Synth.* 22 [1942], 35.

3-Chlor-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Chlor-5-nitro-salicylsäure  $C_7H_4O_5NCl$ , Formel II (E I 52). B. Beim Erhitzen von 3-Chlor-5-nitro-2-methoxybenzoesäure mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* 123, 2852). — F: 202—203° (CHATTAWAY, GOEPP,

*Soc.* 1933, 700). Sehr leicht löslich in Äther (D., R.). Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge eine dunkelorange Lösung (D., R.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid erst rötlich-violett, dann braun gefärbt (D., R.).

**3-Chlor-5-nitro-2-methoxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NCl = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-5-nitro-2-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in siedender Kaliumdicarbonat-Lösung (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* 123, 2850). Durch Nitrierung von 3-Chlor-2-methoxy-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure anfangs bei 20—30°, zuletzt unter Erwärmen (D., R., *Soc.* 123, 2851). — Nadeln. F: 155,5°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad in 3-Chlor-5-nitro-2-oxy-benzoesäure über.



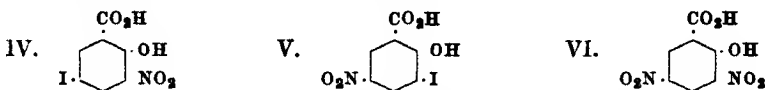
**3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Brom-5-nitrosalicylsäure**  $C_7H_4O_5NBr$ , Formel III (H 121; E I 52). *B.* Bei der Oxydation von 8-Brom-6-nitro-cumarin (DEY, ROW, *Soc.* 125, 560) oder 3.8-Dibrom-6-nitro-cumarin (D., R., *Soc.* 123, 3380) mit alk. Permanganat-Lösung. — F: 222° (Zers.) (D., R., *Soc.* 123, 3381). — Liefert mit Brom in siedendem Wasser 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (D., R., *Soc.* 123, 3381). Gibt bei der Mercurierung keine einheitlichen Produkte (RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* 44, 792).

**Äthylester**  $C_9H_9O_5NBr = HO \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. F: 219° (DEY, ROW, *Soc.* 123, 3381).

**5-Jod-3-nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Jod-3-nitrosalicylsäure**  $C_7H_4O_5NI$ , Formel IV (H 121). *B.* Neben wenig 4.6-Dijod-2-nitro-phenol bei abwechselndem Eintragen von Jod und gelbem Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-salicylsäure (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1825). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hptw.). Schwer löslich in Benzol.

**Äthylester**  $C_9H_9O_5NI = HO \cdot C_6H_4I(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Hellgelbe Blättchen. F: 129° (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1825). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol.

**3-Jod-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Jod-5-nitrosalicylsäure**  $C_7H_4O_5NI$ , Formel V (H 121). *B.* Bei der Oxydation von 8-Jod-6-nitro-cumarin (Syst. Nr. 2464) mit alkalischer Permanganatlösung (DEY, ROW, *Soc.* 125, 561). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228° (Zers.) (BRENANS, PROST, *C. r.* 178, 1824), 230° (D., R.). Leicht löslich in Alkohol. Äther und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform (B., P.). — Liefert bei der Jodierung in warmer alkalischer Lösung 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (D., R.).



**3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-salicylsäure**  $C_7H_4O_7N_2$ , Formel VI (H 122; E I 52). *B.* Das Kupfersalz entsteht bei 3-stdg. Kochen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit Piperidin, Natriumacetat und Kupferpulver in Wasser (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 5-Formyl-salicylsäure bei 0—5° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1025). Bei der Darstellung durch Nitrierung von Salicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 46; H 122) reinigt man zweckmäßiger durch Umkrystallisieren der Säure aus wenig Wasser (RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* 44, 792). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser), lösungsmittelfreie Krystalle (aus Alkohol); schmilzt wasserhaltig bei 172—173°, wasserfrei bei 182—183° (W., C.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 1926, 777. — Beim Erwärmen mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Wasser entsteht 3.5.6-Trijod-2.4-dinitro-phenol (KRISHNA, POPE, *Soc.* 121, 800). Gibt bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat oder Quecksilberoxyd in siedendem Wasser keine einheitlichen Verbindungen (R., PR.). — Anwendung als Reagens zur Bestimmung des titrierbaren Alkalis im Blut: SUMNER, HUBBARD, *J. biol. Chem.* 56, 704; zur colorimetrischen Bestimmung von Glucose im Harn: SU., *J. biol. Chem.* 47, 9; TERVAERT, *Nederl. Tijdschr. Geneesk.* 65, 3065; C. 1922 II, 610; zur colorimetrischen Bestimmung des Blutzuckers: PATON, *Biochem. J.* 18, 966. — Natriumsalz. Rote Nadeln (WAYNE, COHEN). — Kupfersalz  $Cu(C_7H_3O_7N_2)_2 + 3H_2O$ . Wird erst bei 180° wasserfrei (TUTTLE). Explodiert heftig bei 320°.

**3.5-Dinitro-2-äthoxy-benzoesäure, Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure**  $C_9H_9O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$  (H 122; E I 53). *B.* Durch Kochen von  $\omega$ - $\omega$ -Dichlor-3.5-dinitro-2-äthoxy-acetophenon mit wäbr. Permanganat-Lösung (CHATTAWAY, MORRIS, *Soc.* 1927, 2016). — F: 132,5°.

**3.5-Dinitro-2-methoxy-benzonitril, Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril**  $C_8H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$  (H 124; E I 53). F: 71° (BAUDET, R. 48, 711). Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton.

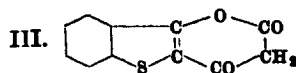
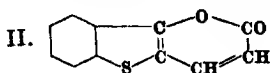
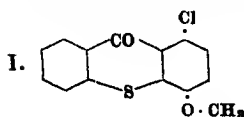
*Schwefelanaloga der Salicylsäure.*

a) *2-Mercapto-benzoesäure (Thiosalicylsäure) und ihre Derivate.*

**2-Mercapto-benzoesäure, Thiosalicylsäure**  $C_7H_6O_3S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 125; E I 53). B. Beim Erhitzen von Thiophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110°, neben großen Mengen Diphenyldisulfid (KRISHNA, SINGH, J. indian chem. Soc. 4, 291; C. 1928 I, 502)<sup>1)</sup>. Die farblose Modifikation (E I 53) entsteht bei der Reduktion von Benzoylendisulfid  $C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) mit Zinkstaub in warmem Eisessig (SMILES, McCLELLAND, Soc. 121, 90). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, Soc. 1927, 783.

Oxydation zu Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2') erfolgt auch beim Behandeln mit Polythionaten in alkal. Lösung (Silesia, Verein chem. Fabriken, D. R. P. 490716; C. 1920 I, 3356; *Frdl.* 16, 464). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Thiosalicylsäure in Tetrachlorkohlenstoff bis zur völligen Lösung der Säure entsteht das cyclische Dichlorid der Benzoesäure-sulfinsäure-(2)  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} SCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$  (Syst. Nr. 2742) (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 2860). Beim Leiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Thiosalicylsäure bei 45° bildet sich Benzoylendisulfid  $C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) (SMILES, McCLELLAND, Soc. 121, 89); Benzoylendisulfid bildet sich aus Thiosalicylsäure auch bei der Einw. von Äthylmercaptan oder Thioglykolsäure (McKIBBEN, McCLELLAND, Soc. 123, 171, 172; McCLELLAND, WARREN, JACKSON, Soc. 1929, 1585) und von Thiophthalsäureanhydrid (SM., McCLELLAND, Soc. 121, 90) in konz. Schwefelsäure. Vgl. auch Einw. von Dithiodiglykolsäure, s. u.

Das Bleisalz gibt mit Dimethylsulfat das methylschwefelsäure Salz des Dimethyl-[2-carbomethoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyds (S. 74) (SACHS, OTT, M. 47, 417). Thiosalicylsäure gibt mit 4-Chlor-anisol in konz. Schwefelsäure 1-Chlor-4-methoxy-thioxanthon (Formel I) und reagiert analog mit 4-Methoxy-toluol unter Bildung von 4-Methoxy-1-methyl-thioxanthon, mit Brenzcatechin unter Bildung von 2.3-Dioxy-thioxanthon, mit Veratrol unter Bildung von 2.3-Dimethoxy-thioxanthon und wenig 1.2-Dimethoxy-thioxanthon, mit Pyrogalloltrimethyläther unter Bildung von 2.3.4-Trimethoxy-thioxanthon (ROBERTS, SMILES, Soc. 1929, 869—872). Beim Kochen mit 4-Jod-anisol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat in Isocamylalkohol entsteht 4'-Methoxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2); analog verläuft die Einw. von 4-Jod-Veratrol (R., SM., Soc. 1929, 867, 868). Bei der Einw. von 3 Mol Chinon (vgl. E I 53) auf 2 Mol Thiosalicylsäure in Xylol entsteht eine Verbindung aus p-Chinon-2.5-bis-thiosalicylsäure und 2 Mol Hydrochinon (S. 73) (SCHARWIN, LUKIN, *Ж.* 59, 217; C. 1927 II, 1147).



Beim Erwärmen mit Glutaconsäure und konz. Schwefelsäure auf 40° erhält man Thionaphtheno-2'.3':5.6-pyron-(2) (Formel II; Syst. Nr. 2745); analog verlaufen die Reaktionen mit  $\beta$ -Chlor-glutaconsäure und mit Aconitsäure (SMILES, HART, Soc. 123, 2911). Einw. von Thioglykolsäure s. o. Thiosalicylsäure reagiert mit Dithiodiglykolsäure in konz. Schwefelsäure bei 30° unter Bildung von Carboxymethyl-[2-carboxy-phenyl]-disulfid (S. 74), bei 45° unter Bildung von Benzoylendisulfid (SMILES, McCLELLAND, Soc. 121, 88, 89). Thiosalicylsäure kondensiert sich bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Oxymaleinsäure und mit Brenztraubensäure oder Acetylbrenztraubensäure bei 30—40° zu 3-Oxy-thionaphthen-oxalylsäure-(2) (Syst. Nr. 2624) (HART, SMILES, Soc. 125, 878, 879). Bei der Umsetzung mit Citronensäure oder Acetondicarbonensäure in konz. Schwefelsäure bei 40—50° entsteht 4.6-Dioxo-5.6-dihydro-[thionaphtheno-3'.2':2.3-pyran] (Formel III, Syst. Nr. 2765) (SM., McCLELLAND, Soc. 119, 1815).

Reaktion mit Thiophthalsäureanhydrid s. o.

Überführung in künstliche Gerbstoffe: Elektrochem. Werke, BOSSEHARD, STRAUSS, D. R. P. 386012; C. 1924 I, 1730; *Frdl.* 14, 592.

<sup>1)</sup> Der von diesen Autoren angegebene Schmelzpunkt (177°) ist wahrscheinlich zu hoch; ALLEN, MacKAY (*Org. Synth.* 12 [1932], 78; Coll. Vol. II [1943], 582) fanden 163—164° (im vorgewärmten Bad).

Gold(I)-salz  $\text{AuS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Thiosalicylsäure und  $\text{KAuBr}_4$  in Essigester (Höchster Farbhw., D.R.P. 344032; C. 1922 II, 443; *Frdl.* 13, 1006). Gelbliches, körniges Pulver. —  $\text{AuS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{K}$ . Gelblicher Niederschlag (Höchster Farbhw.).

Quecksilber-bis-thiosalicylsäure  $\text{Hg}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Aus Thiosalicylsäure und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Wasser oder Alkohol (SACHS, BLESSL., B. 58, 1497). Nadeln. F: 256°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. —  $\text{Hg}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_2)_2$ . Nadeln (S., B.). —  $\text{Hg}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{K})_2$ . Nadeln (S., B.). —  $\text{Hg}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2)_2\text{Cu}$ . Amorpher, gelber Niederschlag. Wird durch Alkalien blaugrün gefärbt (S., B.). —  $\text{Hg}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2)_2$ . B. Aus dem Salz  $\text{ClHg}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 125) und konz. Ammoniak (S., B., B. 58, 1499). Mikroskopische Blättchen. Zersetzt sich bei 206°. Unlöslich in Wasser. — „Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid“  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SHg} = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle \text{Hg}$ . B. Aus Thiosalicylsäure und 1,5 Mol Quecksilber(II)-acetat in Wasser (S., B., B. 58, 1498). Gelbliche, mikroskopische Kristalle. Liefert mit Jod-Kaliumjodid-Lösung Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2,2').

Bleisalz  $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}$ . Hellgelber Niederschlag (SACHS, OTT, M. 47, 417). — Natrium-antimon(III)-salz. Gelbes Pulver. Löslich in heißem Wasser mit schwach alkalischer Reaktion (I. G. Farbenind., D.R.P. 450738; *Frdl.* 15, 1694). — Salz des Äthylquecksilberhydroxyds. Vgl. darüber KNOLL & Co., D.R.P. 399904; C. 1925 I, 298; *Frdl.* 14, 1367.

### Funktionelle Derivate der Thiosalicylsäure.

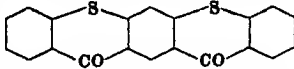
**2-Methylmercapto-benzoesäure, S-Methyl-thiosalicylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 125; E I 54). Darstellung durch Kochen von Thiosalicylsäure mit Kaliummethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (vgl. H 125): SACHS, OTT, M. 47, 416. — Quecksilber(II)-salz  $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{S})_2$ . F: 158—159°. Unlöslich. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150° das Quecksilberjodid-Doppelsalz des Dimethyl-[2-carbomethoxy-phenyl]-sulfoniumjodids (S. 74) (S., O.).

**2-Methylsulfon-benzoesäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Oxydation von S-Methyl-thiosalicylsäure mit Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, B. 59, 1079). — Blättchen (aus Essigester). F: 176—178° (Zers.).

**2-Methylsulfon-benzoesäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch mehrtägige Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf S-Methyl-thiosalicylsäure in heißem Eisessig (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, B. 59, 1079). Durch Kochen von 3-Oxy-thionaphthen-S-dioxyd mit Natronlauge (A., K., N., B. 59, 1079) oder von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester-S-dioxyd mit 20%iger Kalilauge (A., K., N., B. 59, 1080). — Blättchen (aus Toluol). F: 138° bis 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform, ziemlich schwer in siedendem Toluol, schwer in Benzol.

**2-Äthylmercapto-benzoesäure, S-Äthyl-thiosalicylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 126). B. Aus Thiosalicylsäure und Äthylbromid in siedender Natriumäthylat-Lösung (BRAND, STEIN, J. pr. [2] 108, 26). — Blättchen (aus Wasser). F: 134°.

**2-[4-Nitro-benzylsulfon]-benzoesäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS} = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von 1 Mol 4-Nitro-benzylbromid auf das Kaliumsalz der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) (Syst. Nr. 1513) in siedendem Alkohol (PRICE, SMILES, Soc. 1923, 2861). — Kristalle (aus verd. Essigsäure). F: 226°.

**S,S'-m-Phenylen-bis-thiosalicylsäure, 1,3-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-benzol**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Zusatz von 2 Mol diazotierter Anthranilsäure zu Thioresorcin in Natronlauge bei 40° und Ansäuern (FINZI, G. 58, 273). Neben anderen Produkten beim Behandeln von S,S'-Bis-[2-carboxy-benzoldiazol]-dithioresorcin (Syst. Nr. 2201) mit Alkalien oder mit siedendem Alkohol (F., G. 58, 277). —  Rötliche Kristalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 270°. — Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2772).

**1,3-Bis-[2-carboxy-phenylsulfon]-benzol**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Aus 1,3-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-benzol und überschüssigem Wasserstoffperoxyd in siedendem Eisessig (FINZI, G. 58, 274). — Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Löslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200°.

**S-[4-Oxy-phenyl]-thiosalicylsäure, 4'-Oxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus dem cyclischen Dichlorid der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) und Phenol in Tetrachlorkohlenstoff oder trockenem Äther (PRICE, SMILES, Soc. 1923, 2862). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure 2-Oxy-thioxanthon (Syst. Nr. 2514).

**S-[4-Methoxy-phenyl]-thiosalicylsäure, 4'-Methoxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 16-stdg. Kochen von Thiosalicylsäure mit

4-Jod-anisol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat in Isoamylalkohol (ROBERTS, SMILES, Soc. 1929, 867). — Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 15° 2-Methoxy-thioxanthon.

**S-[5-Methoxy-2-methyl-phenyl]-thiosalicylsäure, 5'-Methoxy-2'-methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus Thiosalicylsäure und 2-Jod-4-methoxy-toluol (ROBERTS, SMILES, Soc. 1929, 868). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176—177°.

**S-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-thiosalicylsäure, 2-[2-Oxy-naphthyl-(1)-mercapto]-benzoesäure**  $C_{17}H_{12}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem cyclischen Dichlorid der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) und  $\beta$ -Naphthol in Tetrachlorkohlenstoff oder trockenem Äther (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 2863). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. — Färbt sich am Licht gelb.

**S-[2,4-Dioxy-phenyl]-thiosalicylsäure, 2',4'-Dioxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_4S = (HO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem cyclischen Dichlorid der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) und 2 Mol Resorcin in Tetrachlorkohlenstoff oder trockenem Äther (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 2862). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. — Färbt sich am Licht gelb.

**2',4'-Dioxy-diphenylsulfoxid-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_5S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 2',4'-Dioxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) mit Wasserstoffperoxyd (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3157). — F: 204°. Löst sich in Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

**2',5'-Dioxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_6S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von Benzoesäure-sulfinsäure-(2) mit 1 Mol Chinon in Wasser (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3156). — Prismen. F: 235°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° 1,4-Dioxy-thioxanthon-S-dioxyd (Syst. Nr. 2535).

**2',5'-Dimethoxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{14}O_6S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Verseifen von 2',5'-Dimethoxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-mylester (S. 75) (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3157). — Tafeln (aus Eisessig). F: 223°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1,4-Dimethoxy-thioxanthon-S-dioxyd (Syst. Nr. 2535).

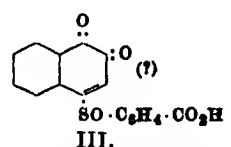
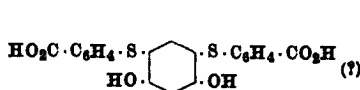
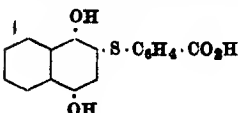
**2',5'-Diacetoxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{14}O_8S = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 188° (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3156).

**3'(oder 4')-Chlor-2',5'-dioxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_6ClS = (HO)_2C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von äquimolekularen Mengen Benzoesäure-sulfinsäure-(2) mit 1 Mol Chlorchinon in Wasser (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3157). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° 2(oder 3)-Chlor-1,4-dioxy-thioxanthon-S-dioxyd (Syst. Nr. 2535).

**3',4'-Dimethoxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{14}O_4S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Thiosalicylsäure mit 4-Jod-veratrol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat in Isoamylalkohol (ROBERTS, SMILES, Soc. 1929, 868). — Tafeln (aus Eisessig). F: 212° bis 213°. — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäure 2,3-Dimethoxy-thioxanthon und geringere Mengen 1,2-Dimethoxy-thioxanthon.

**2',5'-Dioxy-3'(oder 4')-methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_6S = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von Benzoesäure-sulfinsäure-(2) mit 1 Mol p-Toluchinon in Wasser (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 3157). — Nadeln. F: 203°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° 1,4-Dioxy-2(oder 3)-methyl-thioxanthon-S-dioxyd (Syst. Nr. 2535).

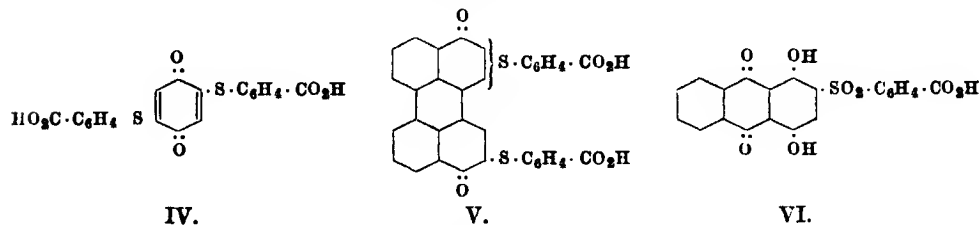
**S-[1,4-Dioxy-naphthyl-(2)]-thiosalicylsäure**  $C_{17}H_{12}O_4S$ , Formel I (E I 55). Darstellung durch Umsetzung von Thiosalicylsäure mit Naphthochinon-(1,4) in Aceton: ULLMANN, ETTISCH, B. 54, 271. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid nach GHOSH, SMILES (Soc. 105 [1914], 1400) 1,4-Diacetoxy-2,3-benzo-thioxanthon (F: 229°) (E I 18, 370); nach ULLMANN, ETTISCH erhält man beim Erwärmen mit Acetanhydrid allein eine farblose, bei 190° schmelzende Substanz, beim Erwärmen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid oder konz. Schwefelsäure 1,4-Diacetoxy-2,3-benzo-thioxanthon (F: 208°).



**4,6-Dioxy-phenylen-(1,3)-bis-thiosalicylsäure(?)**  $C_{20}H_{14}O_6S_2$ , Formel II. B. Aus dem cyclischen Dichlorid der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) und 1 Mol Resorcin in Tetrachlorkohlenstoff oder trockenem Äther (PRICE, SMILES, Soc. 1928, 2862, 2863). — Nadeln. F: 272°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-[2-Carboxy-phenylsuffin]-naphthochinon-(1.2)(?)  $C_{17}H_{10}O_6S$ , Formel III. *B.* Bei 1-stdg. Kochen der Verbindung  $C_{17}H_{10}O_6S + H_2O$  (s. bei Benzoesäure-sulfinsäure-(2), Syst. Nr. 1513) mit 10 Tln. Eisessig (PRICE, SMILES, *Soc.* 1928, 3159). — Rote Nadeln. *F.*: 236°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3.4-Benzo-thioxanthon-chinon-(1.2) (Syst. Nr. 2500). Gibt mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalinderivat  $C_{22}H_{14}O_3N_2S$  (Syst. Nr. 3516). — Das Monophenylhydrazon  $C_{23}H_{16}O_4N_2S$  schmilzt bei 251°.

2.5-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1.4), *p*-Chinon-2.5-bis-thiosalicylsäure  $C_{20}H_{12}O_6S_2$ , Formel IV. *B.* Durch Umsetzung von 3 Mol Chinon mit 2 Mol Thiosalicylsäure in Xylol bei Zimmertemperatur und Behandlung der entstandenen Verbindung mit Hydrochinon (s. u.) mit Alkohol oder Eisessig (SCHARWIN, LUKIN, *Ж.* 59, 218; *C.* 1927 II, 1147). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 213°. Löslich in Alkalilauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Wird durch  $NaHSO_3$  in alkal. Lösung zu einem fast farblosen Hydrochinon-Derivat reduziert, das an der Luft oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wieder in *p*-Chinon-2.5-bis-thiosalicylsäure übergeht. Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure „Chinondithioxanthon“ (Syst. Nr. 2797). — Verbindung mit Hydrochinon  $C_{20}H_{12}O_6S_2 + 2C_6H_4O_2$ . *B.* s. o. Schwarze Blättchen (aus wasserfreiem Äther). Unlöslich in Benzol und Homologen. Zerfällt bei Behandlung mit Alkohol oder Eisessig in die Komponenten.



1.11 (oder 2.11)-Bis-[2-carboxy-phenylmercapto]-perylenechinon-(3.10)  $C_{24}H_{16}O_6S_2$ , Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 1.11(oder 2.11)-Dichlor-perylenechinon-(3.10) oder der entsprechenden Bromverbindung mit Thiosalicylsäure und Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol auf 150° (ZINKE, KOLMAYR, *M.* 53/54, 364). — Braunrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol mit roter, in siedendem Anilin mit violetter, in Wasser, Alkalilauge und wäbr. Ammoniak mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Bei der Einw. von Chlor oder Brom in Nitrobenzol auf dem Wasserbad erhält man Dichlor- bzw. Dibrom-perylenechinon zurück.

1.4-Dioxy-2-[2-carboxy-phenylsulfon]-anthrachinon, 2-[2-Carboxy-phenylsulfon]-chinizarin  $C_{21}H_{12}O_6S$ , Formel VI. *B.* Beim Kochen von Chinizarinchinon (E II 7, 860) mit Benzoesäure-sulfinsäure-(2) in Eisessig (PRICE, SMILES, *Soc.* 1928, 3157). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 263°. Löst sich in Alkalilauge mit blauer Farbe.

S-Carboxymethyl-thiosalicylsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-*o*-carbonsäure  $C_9H_8O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 129; E I 56). Darstellung durch Umsetzung von diazotierter Antracilsäure mit Natriumpolysulfid-Lösung, Reduktion des entstandenen Gemisches von Thiosalicylsäure und „Dithiosalicylsäure“ mit Eisen und nachfolgende Umsetzung mit Chlorsäure in alkal. Lösung (vgl. H 129); H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 312. — Gibt beim Verestern und Behandeln des öligen Diäthylesters mit wenig Alkalilauge 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2614) (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1077). Bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur erhielten v. AUWERS, THIES (*B.* 53, 2291) eine Verbindung  $C_{30}H_{14}O_4S_2$  (s. bei 3-Acetoxy-thionaphthen, Syst. Nr. 2385).

2-Carboxymethylsulfon-benzoesäure, Phenylsulfoxydessigsäure-*o*-carbonsäure  $C_9H_8O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von [S-Phenyl-thioglykolsäure]-*o*-carbonsäure mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig unter Kühlung (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1079). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 167° (Zers.).

2-Carboxymethylsulfon-benzoesäure, Phenylsulfonessigsäure-*o*-carbonsäure  $C_9H_8O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch längere Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf S-[Phenyl-thioglykolsäure]-*o*-carbonsäure in Eisessig (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1080). Durch Kochen von 3-Oxy-thionaphthensulfon-carbonsäure-(2)-äthylester mit Kalilauge (A., K., N.). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Salzsäure) mit  $1 H_2O$ . Sintert wasserhaltig bei 70°, schmilzt wasserfrei bei 166—168° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Toluol und Chloroform.

**S-[ $\beta$ -Carboxy-äthyl]-thiosalicylsäure, S-[2-Carboxy-phenyl]-thiohydracrylsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von S-[2-Cyan-phenyl]-thiohydracrylsäure (S. 77) mit konz. Salzsäure im Rohr auf  $110^\circ$  (MAYER, HORST, *B.* 56, 1419). Beim Behandeln von 2-[ $\beta$ -Carboxy-äthylmercapto]-phenylglyoxylsäure (Syst. Nr. 1402) mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (M., H., *B.* 56, 1419). — Krystalle (aus Eisessig und Acetanhydrid). F:  $192-193^\circ$ .

**Diphenylsulfid-dicarbonensäure-(2,2')**  $C_{14}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 57). *B.* Beim Erhitzen von Kalium-2-chlor-benzoat mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin auf  $140-150^\circ$ , neben anderen Produkten (ROSENMUND, HARMS, *B.* 58, 2236).

**Carboxymethyl - [2-carboxy-phenyl] - disulfid**, „[2-Carboxy-phenyl]-dithioglykolsäure“  $C_9H_8O_4S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Umsetzung von „Dithiodiglykolsäure“  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E II 3, 179) mit Thiosalicylsäure oder Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2') in konz. Schwefelsäure bei  $30^\circ$  (SMILES, McCLELLAND, *Soc.* 121, 88). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $181-183^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün; beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2') und andere Produkte. Bei längerem Erwärmen mit „Dithiodiglykolsäure“ in konz. Schwefelsäure auf  $50-60^\circ$  entsteht Benzoylendisulfid  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742).

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2')**, „Dithiosalicylsäure“  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 129; E I 57). *B.* Beim Kochen von 2-Brom-benzoessäure mit Kaliumrhodanid und Kupferpulver in 0,5 n-Natronlauge (ROSENMUND, HARMS, *B.* 58, 2237). Beim Behandeln von Thiosalicylsäure mit Polythionaten in verd. Natronlauge (SILESIA, Verein. chem. Fabr., D. R. P. 490716; C. 1930 I, 3356; *Frdl.* 16, 464). Durch Einw. von  $Na_2S_2$  auf diazotierte Anthranilsäure in alkal. Lösung unterhalb  $5^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 205450; C. 1909 I, 600; *Frdl.* 9, 541; SEN, SEN-GUPTA, *J. indian chem. Soc.* 6, 272; C. 1929 II, 1003; ALLEN, MACKEY, *Org. Synth.* 12 [1932], 76; Coll. Vol. II [1943], 580). Beim Erwärmen von Benzoylendisulfid  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) mit Natriumäthylat-Lösung (SMILES, McCLELLAND, *Soc.* 121, 90). — F:  $288,5^\circ$  (unkorr.) (R., H.). Unlöslich in Benzol (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1077).

Geschwindigkeit der Spaltung durch überschüssige 0,84 n-Kalilauge bei Zimmertemperatur: SMILES, STEWART, *Soc.* 119, 1795. Analog der Reaktion mit Benzol und Homologen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E I 57) verlaufen auch die Reaktionen mit 4-Nitro-phenol, o-, m und p-Kresol in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter Bildung einfacher Thioxanthon-Derivate (SEN, SEN-GUPTA, *J. indian chem. Soc.* 6, 273; C. 1929 II, 1003). Unter analogen Bedingungen erhält man bei der Umsetzung mit  $\beta$ -Naphthol die Verbindung der



Formel I (Syst. Nr. 2906), mit Resorcin 2,4-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylmercapto]-thioxanthon-sulfonsäure-(3)(?) (Syst. Nr. 2633), mit Resorcindimethyläther 2,4-Dimethoxy-1-[2-carboxy-phenylmercapto]-thioxanthon (Syst. Nr. 2556), mit Pyrogallol 2,3,4-Trioxy-1-[2-carboxy-phenylmercapto]-thioxanthon (Syst. Nr. 2568), mit Phloroglucin die Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 2830), mit Salicylsäure 2-Oxy-thioxanthon-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(1)(?) (Syst. Nr. 2637) (S., S.-G., *J. indian chem. Soc.* 6, 274—277). Bei der Umsetzung mit „Dithiodiglykolsäure“ (E II 3, 179) in konz. Schwefelsäure bei  $30^\circ$  bildet sich Carboxymethyl-[2-carboxy-phenyl]-disulfid (s. o.) (SMILES, McCLELLAND, *Soc.* 121, 88).

Basisches Wismutsalz  $(BiO)_2C_{14}H_{10}O_4S_2 + Bi_2O_3 + 2H_2O$  (Thioform). Über therapeutische Anwendung vgl. G. ARENDS, O. KELLER, Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten, 7. Aufl. [Berlin 1926], S. 581; vgl. a. ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* 1927, 304.

**2-Methylsulfon-benzoessäure-methylester**  $C_9H_{10}O_4S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Petroläther + wenig Äther). F:  $63-64^\circ$  (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1079). Sehr leicht löslich in Methanol, schwer in Wasser und Ligroin.

**Dimethyl-[2-carbomethoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des S-Methylthiosalicylsäure-methylesters**  $C_{10}H_{14}O_4S = (CH_3)_2S(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Salze des Dimethyl-[2-carbomethoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyds entstehen beim Erhitzen von methylthiosalicylsäurem Quecksilber mit Methyljodid im Rohr auf  $150^\circ$  oder von thiosalicylsäurem Blei



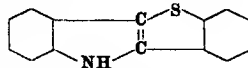
mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (SACHS, OTT, *M.* 47, 416, 417). — „Pentajodid“  $C_{10}H_{12}O_2S \cdot I_5$ . Läßt sich nicht umkrystallisieren. Gibt beim Aufbewahren langsam Jod ab. — Verbindung des Jodids mit Quecksilberjodid  $C_{10}H_{12}O_2S \cdot I + HgI_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 123—124,5°. Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

**2'.5'-Dimethoxy-diphenylsulfon-carbonsäure (2)-methyl ester**  $C_{16}H_{18}O_6S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von 2'.5'-Dioxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) mit Dimethylsulfat und heißer Natronlauge (PRICE, SMILES, *Soc.* 1928, 3157). — F: 195°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1.4-Dimethoxy-thioxanthon-S-dioxyd (Syst. Nr. 2535).

**2-Carbomethoxymethylsulfon-benzoesäure-methyl ester, Phenylsulfonessigsäure-o-carbonsäure-dimethyl ester**  $C_{11}H_{12}O_6S = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen der Säure (S. 73) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59 1080). Beim Erwärmen von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester-S-dioxyd mit methylalkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (A., K., N., *B.* 59, 1076, 1081; vgl. FEIST, *B.* 58, 2315). — Krystalle (aus Methanol). F: 103—104° (A., K., N.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 3-Oxy-thionaphthen-S-dioxyd (Syst. Nr. 2385) (A., K., N.).

**2-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester, S-Äthyl-thiosalicylsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 131). *B.* Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-benzoesäure mit alkoh. Schwefelsäure (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] 108, 27). — Krystalle. F: 28°. D<sup>20</sup>: 1,118. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5631.

**2-[2-Nitro-benzylmercapto]-benzoesäure-[2-nitro-benzylester], S-[2-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure-[2-nitro-benzylester]**  $C_{21}H_{16}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf das Disälimsalz der Thiosalicylsäure in siedendem Alkohol (McCLELLAND, *Soc.* 1929, 1592). — Krystallinisch. — Liefert beim Kochen mit Kaliumäthylat-Lösung nicht näher beschriebenes 3-Oxy-2-[2-nitro-phenyl]-thionaphthen, das beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in [Thionaphtheno-3'.2':2.3-indol] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4200) übergeht.



**2-[4-Nitro-benzylsulfon]-benzoesäure-[4-nitro benzylester]**  $C_{21}H_{16}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Benzoesäure-sulfinsäure-(2) und 2 Mol 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (PRICE, SMILES, *Soc.* 1928, 2861). Bei der Oxydation von S-[4-Nitro-benzyl]-thiosalicylsäure-[4-nitro-benzylester] (E I 59) mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (P., Sm.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 190°. — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 3-Oxy-2-[4-nitro-phenyl]-thionaphthen-S-dioxyd (Syst. Nr. 2389).

**2-Methylmercapto-benzoylchlorid, S-Methyl-thiosalicylchlorid**  $C_8H_8OClS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-Methylmercapto-benzoesäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (McCLELLAND, WARREN, *Soc.* 1929, 2625). — Nadeln. F: 75—76°.

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-dichlorid**  $C_{14}H_{10}O_2Cl_2S_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 132; E I 59). Geht bei längerem Liegen an feuchter Luft in Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2') über (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1077). Gibt beim Behandeln mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und Eintragen des Reaktionsprodukts in wäbr. Ammoniak (D: 0,88) unter Eiskühlung  $\alpha,\beta$ -Benzisothiazolon  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ CO \end{array} \right\rangle NH$ ; analog verläuft die Einw. des Chlorierungsprodukts auf wäbr. Methylamin-Lösung und auf Propylamin, Anilin und o-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (McCLELLAND, GAIT, *Soc.* 1926, 923). Beim Erwärmen mit Natriumacetessigester in Äther + Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 30%iger Kalilauge entsteht 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2614) (A., K., N.).

**2-Mercapto-benzamid, Thiosalicylsäure-amid**  $C_7H_7ONS = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid bei der Reduktion mit Zinkstaub und sehr verd. Salzsäure (REISSERT, MANN, *B.* 61, 1314) oder (neben anderen Produkten) bei der Einw. von 2n-Natronlauge (R., M., *B.* 61, 1312). Bei der Reduktion von  $\alpha,\beta$ -Benzisothiazolon mit Zinkstaub und Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad (McCLELLAND, LONGWELL, *Soc.* 128, 3313). — F: 145° (McC., L.), 140° (R., M.). Löslich in Sodalösung (R., M.). — Oxydiert sich an der Luft (R., M.) oder beim Behandeln mit Eisenchlorid in Eisessig (McC., L.) zu Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid.

**2-Methylmercapto-benzamid, S-Methyl-thiosalicylsäure-amid**  $C_8H_9ONS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Methylmercapto-benzoylchlorid in Äther und überschüssigem Ammoniak (D: 0,88) (McCLELLAND, WARREN, *Soc.* 1929, 2625). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150°.

**N,N'-Bis-[2-methylmercapto-benzoyl]-äthylendiamin**  $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus 2-Methylmercapto-benzoylchlorid und Äthylendiamin in Äther (McCLELLAND, WARREN, *Soc.* 1929, 2625). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die geschmolzene Substanz bei 260—270° bildet sich in geringer Menge 2-[2-Methylmercapto-phenyl]-2'-imidazolin (Syst. Nr. 3509).

**2-Benzoylmercapto-benzamid, S-Benzoyl-thioisallylsäureamid**  $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Mercapto-benzamids und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1315). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*: 135°.

**S,N-Dibenzoyl-thioisallylsäureamid**  $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei abwechselndem Zutropfen von Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge zu einer Suspension von Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid (s. u.) in Wasser, neben 2-Benzoyl-benzisothiazolon (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1315). Beim Kochen von S,N,N-Tribenzoyl-thioisallylsäureamid mit Eisessig (R., M.). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*: 135°. Löslich in Äther.

**S,N,N-Tribenzoyl-thioisallylsäureamid**  $C_{28}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Beim Schütteln von Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid (s. u.) mit 2n-Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid, neben anderen Produkten (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1315). — Krystalle (aus Xylol). *F.*: 220–222°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Eisessig S,N-Dibenzoyl-thioisallylsäureamid.

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid**  $C_{14}H_{11}O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 132). *B.* Aus 2-Mercapto-benzamid beim Aufbewahren an der Luft (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1314) oder beim Behandeln mit Eisenchlorid in Eisessig (McCLELLAND, LONGWELL, *Soc.* 123, 3313). Beim Behandeln von Benzoylendisulfid  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (McC., L.). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 250° (McC., L.), 239° (R., M., *B.* 61, 1311). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und sehr verd. Salzsäure 2-Mercapto-benzamid (R., M.). Gibt beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des entstandenen Schwefelbromids mit Eisessig  $\alpha,\beta$ -Benzisothiazolon (R., M.). Liefert beim Verreiben mit 2n-Natronlauge  $\alpha,\beta$ -Benzisothiazolon und 2-Mercapto-benzamid (R., M.). Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge je nach den Mengenverhältnissen Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-bis-benzoylamid, 2-Benzoyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolon, S,N-Dibenzoyl-thioisallylsäureamid und S,N,N-Tribenzoyl-thioisallylsäureamid (R., M., *B.* 61, 1310, 1315).

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-bis-methylamid**  $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S]_2$ . *B.* Durch Einw. von Methylamin-Gas oder wäbr. Methylamin-Lösung auf Benzoylendisulfid  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) in Alkohol (McCLELLAND, LONGWELL, *Soc.* 123, 3314). Aus Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-dichlorid und Methylamin in siedendem Benzol (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1312). Aus 2-Methyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolon durch Einw. von Schwefelwasserstoff in Alkohol bei 50° (McCL., GAIT, *Soc.* 1926, 925) oder von Schwefeldioxyd in Alkohol (McCL., WARREN, JACKSON, *Soc.* 1929, 1586). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 221° (McCL., L.), 217° (McCL., W., J.), 216,5° (R., M.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf 100° N-Methyl-saccharin (Syst. Nr. 4277) (McCL., W., J.).

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-bis-propylamid**  $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HN \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S]_2$ . *B.* Durch Einw. von Propylamin auf rohes Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-dichlorid, zuletzt bei 50° (McCLELLAND, LONGWELL, *Soc.* 123, 3314) oder auf Benzoylendisulfid  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle S$  (Syst. Nr. 2742) in Wasser (McCL., L.). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 200°.

**Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-bis-benzoylamid**  $C_{28}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S]_2$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Beim Behandeln von Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2')-diamid mit 2 Mol Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge (REISSERT, MANNS, *B.* 61, 1310, 1315). Durch Einw. von 2n-Natronlauge auf in Aceton suspendiertes 2-Benzoyl- $\alpha,\beta$ -benzisothiazolon und Durchleiten von Luft durch die entstandene Lösung (R., M., *B.* 61, 1314). — Krystalle (aus Xylol). *F.*: 191°.

**2-Methylmercapto-benzonitril, S-Methyl-thioisallylsäure-nitril**  $C_8H_7NS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (E I 59). *B.* Durch Kochen von 2-Methylmercapto-benzamid mit Phosphorperoxyd oder Phosphorpentasulfid in Xylol (McCLELLAND, WARREN, *Soc.* 1929, 2625). Aus 2-Rhodan-benzonitril durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge unter Zusatz von Zinkstaub und nachfolgende Behandlung mit Dimethylsulfat (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1078). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf 2-Rhodan-benzonitril (A., K., N.). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 37° (A., K., N.), 36° (McC., W.). — Gibt mit Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung in der Kälte geringe Mengen 2-Methylmercapto-thiobenzamid (McC., W.).

**2-Äthylmercapto-benzonitril, S-Äthyl-thioisallylsäure-nitril**  $C_8H_9NS = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Neben Monothiobenzocatechin-S-äthyläther beim Eintragen einer Diazolösung aus Äthyl-[2-amino-phenyl]-sulfid in eine wäbr. Suspension von Kupfer(I)-cyanid bei 60° (BRAND, STRIN, *J. pr.* [2] 108, 19, 23). — Öl.  $Kp_{16}$ : 170°.  $D_{15}^{20}$ : 1,110.  $n_D^{20}$ : 1,5857. Mit Wasserdampf flüchtig.

**2-Rhodan-benzonitril, S-Cyan-thiosalicylsäure-nitril**  $C_6H_4N_2S = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Eintragen einer Diazolösung aus 2-Amino-benzonitril in eine Suspension von Kupfer(I)-rhodanid in Kaliumrhodanid-Lösung (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1077). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. — Das beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entstehende, nicht näher beschriebene 2-Mercapto-benzonitril gibt bei der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid und Alkali Diphenyldisulfid-dicarbonssäure-(2.2')-dinitril, beim Behandeln mit Dimethylsulfat 2-Methylmercapto-benzonitril. Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Einw. von 2-Rhodan-benzonitril auf Methylmagnesiumjodid in Äther.

$\beta$ -[2-Cyan-phenylmercapto]-propionsäure, S-[2-Cyan-phenyl]-thiohydracrylsäure  $C_{10}H_9O_2NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus S-[2-Amino-phenyl]-thiohydracrylsäure (Syst. Nr. 1839) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (MAYER, HORST, *B.* 56, 1419). — Krystalle (aus Benzol). F: 92—93°.

**Diphenyldisulfid-dicarbonssäure-(2.2')-dinitril, 2.2'-Dicyan-diphenyldisulfid**  $C_{14}H_8N_2S_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von Diphenyldisulfid-dicarbonssäure-(2.2')-diamid mit Phosphorpenoxyd in Xylol (McCLELLAND, WARREN, JACKSON, *Soc.* 1929, 1587). Durch Erwärmen von 2-Rhodan-benzonitril mit alkoh. Kalilauge und nachfolgende Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in alkal. Lösung (ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1078). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 102—103° (McCL., W., J.), 101—102° (A., K., N.). — Gibt mit Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 0° Thiobenzoylendisulfid (Syst. Nr. 2742) und andere Produkte (McCL., W., J.).

#### Substitutionsprodukte der Thiosalicylsäure.

**5-Chlor-2-mercapto-benzoesäure(?), 5-Chlor-thiosalicylsäure(?)**  $C_7H_5O_2ClS$ , Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2)(?) mit Zink und alkoh. Salzsäure (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

**5-Chlor-2-methylmercapto-benzoesäure, S-Methyl-5-chlor-thiosalicylsäure**  $C_8H_7O_2ClS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-methylmercapto-benzonitril mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] 108, 11). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser.

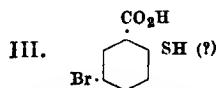
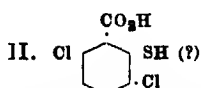
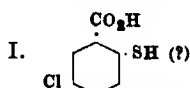
**5-Chlor-2-methylmercapto-benzoesäure-methylester**  $C_8H_9O_2ClS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 5-Chlor-2-methylmercapto-benzoesäure mit Chlorwasserstoff (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] 108, 12). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65—66°.

**5-Chlor-2-methylmercapto-benzonitril, Methyl-[4-chlor-2-cyan-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-2-cyan-thioanisol**  $C_8H_7NClS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4Cl \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Kupfer(I)-cyanid auf diazotiertes 4-Chlor-2-amino-thioanisol (Syst. Nr. 1839) (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] 108, 11). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 104—105°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

**4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2)(?)**  $C_{14}H_8O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-thiophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 502). — F: 210—212°. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure 5-Chlor-2-mercapto-benzoesäure(?) und 4-Chlor-thiophenol.

**3.6-Dichlor-2-mercapto-benzoesäure(?), 3.6-Dichlor-thiosalicylsäure(?)**  $C_7H_4O_2Cl_2S$ , Formel II. *B.* Durch Reduktion von 3.6.2.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2)(?) mit Zinkstaub in Eisessig (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

**3.6.2.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2)(?)**  $C_{15}H_4O_2Cl_4S_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-thiophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 502). — Tafeln (aus Eisessig). F: 176°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 3.6-Dichlor-2-mercapto-benzoesäure(?).



**5-Brom-2-mercapto-benzoesäure(?), 5-Brom-thiosalicylsäure(?)**  $C_7H_5O_2BrS$ , Formel III. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2)(?) mit Zinkstaub in Eisessig (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 503). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

**4.4'-Dibrom-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (?)**  $C_{12}H_8O_2Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-thiophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 291; *C.* 1928 I, 502). — Nadeln (aus Eisessig). F: 241—242°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 5-Brom-2-mercapto-benzoesäure (?).

*b) 2-Oxy-monothiobenzoensäure.*

**2-Oxy-monothiobenzoensäure**  $C_7H_6O_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ . *B.* Durch Einw. von Kaliumhydrogensulfid in Alkohol auf Salicyloylchlorid oder Acetylsalicyloylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 365212; *C.* 1928 II, 251; *Frdl.* 14, 1236). — Kristalle. F: 33°. Riecht phosphorartig. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung; die Lösung wird rasch farblos und scheidet Disalicyoldisulfid aus. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich; über Schwermetallsalze vgl. Chem. Fabr. v. H.

**2.2-Dioxy-dibenzoyldisulfid, Disalicyoldisulfid**  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von Eisenchlorid-Lösung auf 2-Oxy-monothiobenzoensäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 365212; *C.* 1928 II, 251; *Frdl.* 14, 1236). — F: 129°.

*c) 2-Mercapto-monothiobenzoensäure.*

**2-Methylmercapto-thiobenzamid**  $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf 2-Methylmercapto-benzonitril in Natriumäthylat-Lösung bei -15° (MCLELLAND, WARREN, *Soc.* 1929, 2625). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—131°. — Liefert beim Erhitzen mit Äthylendiamin und wenig Wasser 2-[2-Methylmercapto-phenyl]-2'-imidazolin (Syst. Nr. 3509).

*d) 2-Oxy-dithiobenzoensäure.*

**2-Oxy-dithiobenzoensäure, Dithiosalicylsäure**  $C_7H_6OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$  (H 134; E I 60). *B.* Beim Kochen von Salicylaldehyd mit Ammoniumpolysulfid in verd. Alkohol (BRUNI, LEVI, *R. A. L.* [5] 82 I, 5; *G.* 54, 389). — Zinksalz  $Zn(C_7H_5OS_2)_2$ . Orangefarbene Kristalle (aus Xylol). Ziemlich schwer löslich in Xylol (BR., L.). — Bleisalz  $Pb(C_7H_5OS_2)_2$ . Orangefarbene Kristalle (aus Benzol) (BR., L.).

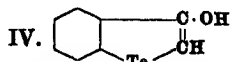
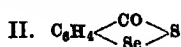
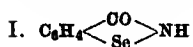
**Bis-2-oxy-thiobenzoyl]-disulfid**  $C_{14}H_{10}O_4S_4 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S]_2$ . *B.* Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf das Natriumsalz der 2-Oxy-dithiobenzoensäure (BRUNI, LEVI, *R. A. L.* [5] 82 I, 6; *G.* 54, 390). — Rotbraune Kristalle. F: 125—126°. — Beschleunigt die Vulkanisation des Kautschuks (BR., L., *R. A. L.* [5] 82 I, 6).

*Selen- und Tellur-Analoga der Salicylsäure.*

**Diphenylselenid-dicarbonensäure-(2.2')**  $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 61). Zur Bildung aus diazotierter Anthranilsäure vgl. SCHÖLLER, D.R.P. 319164; *C.* 1920 IV, 15; *Frdl.* 13, 943.

**Diphenylselenid-dicarbonensäure-(2.2')**  $C_{14}H_{10}O_4Se_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 61). *B.* Beim Erhitzen von Natrium-2-brom-benzoat mit Kaliumselenocyanat und Wasser in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 150° (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2240). Zur Bildung aus diazotierter Anthranilsäure (E I 61) vgl. SCHÖLLER, D.R.P. 319164; *C.* 1920 IV, 15; *Frdl.* 13, 943.

**2-Chlorformyl-phenylselenchlorid, Se-Chlor-selenosalicylsäure-chlorid**  $C_7H_4OCl_2Se = ClSe \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 63). Gibt mit Ammoniak-Gas in Benzol unter Kühlung Benzoylselenimid (Formel I; Syst. Nr. 4277); reagiert analog mit Methylamin, Äthylamin, Anilin und o-Toluidin (LESSER, WEISS, *B.* 57, 1079). Liefert beim Kochen mit Natriumsulfid in Aceton Benzoylselen-sulfid (Formel II; Syst. Nr. 2742) (L., W.). Reagiert analog mit Kaliumselenid in wäbr. Aceton unter Bildung von Benzoylendiselenid (Formel III). Beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid erhält man Selenoxanthon.



**Te-Carboxymethyl-tellurosallylsäure, 2-Carboxyphenyl-telluroglykolsäure, Phenyltelluroglykolsäure - o-carbonsäure**  $C_8H_6O_4Te = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 195° (MAZZA, MELCHIONNA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3a] 34, 54; *C.* 1929 I, 1825). Löst sich in kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Braun übergeht. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid 3-Oxy-telluronaphthen (Formel IV; Syst. Nr. 2385).

**Diphenyltellurid-dicarbonensäure-(2.2')**  $C_{14}H_{10}O_4Te = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Natriumtellurid und Soda auf diazotierte Anthranilsäure in Wasser unter Luftausschluss (MAZZA, MELCHIONNA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3a] 34, 54; *C.* 1929 I,

1825). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 215°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Kalilauge Benzoesäure und (nicht isolierte) Tellurosalicylsäure, die sich mit chloressigsaurem Natrium zu 2-Carboxyphenyl-telluroglykolsäure umsetzt. — Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Te}$ . Prismen. Löslich in Wasser. [H. RICHTER]

2. **3-Oxy-benzoesäure, m-Oxy-benzoesäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3 = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 134; E I 63). B. In fast quantitativer Ausbeute bei der Oxydation von m-Tolylschwefelsäure (E II 6, 354) mit alkal. Permanganat-Lösung und folgenden Hydrolyse mit Salzsäure (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* 125, 1305). In praktisch quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von 3-Oxybenzaldehyd mit Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser (H 134) auf 190—240° (LOCK, B. 62, 1182). Bei der Disproportionierung von 3-Oxybenzaldehyd mit 50%iger Natronlauge bei 50—60°, neben 3-Oxy-benzylalkohol (LOCK). Durch Versetzen von diazotierter 3-Aminobenzoesäure mit 30%iger Natronlauge und Behandeln mit Alkohol bei 5° (BAYDÓWNA, *Roczniki Chem.* 7, 444; C. 1928 I, 2820).

Dimensionen der kristallographischen Elementarzelle:  $a = 6,31$ ;  $b = 9,03$ ;  $c = 11,03$  Å;  $\beta = 90^\circ$ ;  $n = 4$  (BRAGG, *Soc.* 121, 2773). F: 202° (korr.) (LOCK, B. 62, 1182), 201,5° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 981). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen (in Luft gewogen; Mol.-Gew. 138,118): 725,3 kcal<sub>15</sub>/Mol (REYER in *Landolt-Börnert*. E I, 874), 723,6 kcal<sub>15</sub>/Mol (KEFFLER, GUTHRIE, *J. phys. Chem.* 31, 65). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: KĘPIANKA, MARCHEWSKI, *Bl.* [4] 89, 1378; *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 85; C. 1926 II, 335. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Hexan + wenig Äther: CASTILLE, KLINGSTEDT, C. r. 176, 749. Feste 3-Oxy-benzoesäure fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365$  m $\mu$ ) weißlich-violett (BAYLE, FABRE, C. r. 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 108; vgl. REIMANN, *Ann. Phys.* [4] 80, 61). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. — 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 100° 36,9 g (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen 69,0° (6, 14) und 134,0° (70, 80), in n-Heptan bei 176,0° (0,86) und 197,0° (2,00), in Benzol zwischen 122,5° (1,23) und 192,5° (83,3), in 99%igem Alkohol zwischen 65,0° (39,6) und 169,0° (81,7) und in Butylalkohol zwischen 36,5° (20,7) und 180,3° (84,7): SI., EWBANK, *Soc.* 119, 980, 986. Thermische Analyse des binären Systems mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei 123° und 30% 3-Oxy-benzoesäure): PFEIFFER, A. 440, 282. Druck und Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SI., *Soc.* 117, 404. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 69; Ж 60, 108; an Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 526. Einfluß auf die Quellung von Casein: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll. Z.* 38, 236; C. 1926 I, 3129. Koagulierende Wirkung auf Lösungen von Casein und Edestin: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll. Z.* 38, 239; C. 1926 I, 3307; auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503; in Wasser bei 25°: BÖESKEN, R. 40, 576. Die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen wird durch Borsäure vermindert (BÖE.). Ionenbeweglichkeit in Wasser und Alkohol: ULICH, *Fortschr. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k_1$  in Wasser bei 25°:  $8,0 \times 10^{-8}$  (aus Leitfähigkeitsmessungen) (BÖE.), bei 19°:  $8,7 \times 10^{-8}$  (potentiometrisch bestimmt) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 20). Dissoziationskonstante  $k_2$  in Wasser bei 18°:  $1,0 \times 10^{-1}$  (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 183, 34); bei 19°:  $1,17 \times 10^{-10}$  (K., W.) (potentiometrisch bestimmt). Gibt mit Ammoniakgas ein Diammoniumsalz vom Dissoziationsdruck 24 mm bei 0° (BRNER, MORF, *Helv.* 11, 939).

Geschwindigkeit der Oxydation von 3-Oxy-benzoesäure durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 57; durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. 61, 656; C. 1931 II, 428. Liefert bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Wasser im Dunkeln in Gegenwart von Vanadiumchlorid Malcinsäure und Oxalsäure (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, B. 58, 1400). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei 60° nicht näher beschriebene 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure (BALAŠ, KOSÍK, C. 1928 I, 1173). Bei der Einw. von 1 Mol Chlor auf 3-Oxy-benzoesäure in Eisessig entstehen 2-Chlor- und 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure (BEYER, R. 40, 626). Gibt bei der Chlorierung mit rauchender Salzsäure und 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung ein nicht näher untersuchtes Gemisch von wahrscheinlich vorwiegend Dichlor- und weniger Trichlor-Verbindungen (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1364). Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) erhält man Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 85, 379; C. 1927 I, 724). 3-Oxy-benzoesäure liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig (vgl. H 136) 4-Brom-3-oxy-benzoesäure und sehr geringe Mengen einer Dibrom-3-oxy-benzoesäure(?), die sich bei 125—130° zersetzt (BEYER, R. 40, 628). Bei der Bromierung mit Bromwasserstoffsäure und verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung (LEU., Pt., *Bl.* [4] 41, 1367) sowie mit Brom in Wasser (bzw. Bromid-Bromat in verd. Salzsäure) (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2499) entsteht nur 2,4,6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure (vgl. H 136). Relative Geschwindigkeit der Bromierung mit Bromid-Bromat in verd. Salzsäure, auch in Gegenwart von Phenol, 4-Nitro-phenol, Anilin,

p-Toluidin und Sulfanilsäure: FR., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* 47, 2225—2229; FR., *Am. Soc.* 48, 1634. 3-Oxy-benzoesäure liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure außer 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure (vgl. H 136) noch 2,4-Dinitro-3-oxy-benzoesäure (S. 85) (BEYER, R. 40, 623; vgl. dagegen FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1425). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Nitrobenzol bei 35—40° werden 4-Nitro- und wenig 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure gebildet (FR., Co.). Verhalten beim Erhitzen mit  $PCl_5$ : ANSCHÜTZ, A. 439, 273. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 3-Oxy-benzoesäure erhielten McMASTER, AHMANN (*Am. Soc.* 50, 148) entgegen den Befunden von MEYER (*M.* 22 [1901], 430; vgl. E I 64) kein Säurechlorid.

Geschwindigkeit der Veresterung mit wasserfreiem und wasserhaltigem Glykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, MELKUS, *M.* 48, 20; mit wasserfreiem und wasserhaltigem Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° und ohne Katalysator bei 183°: K., GOTTEIN, *M.* 48, 419, 440. Reagiert im Gegensatz zu Salicylsäure und 4-Oxy-benzoesäure nicht mit Keten (VAN ALPHEN, R. 44, 839).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 568, 572. Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; C. 1926 II, 1959. Hemmung der alkoh. Gärung: SA., *Ar.* 1929, 285. Einw. auf Succinodehydrase: MAHLÉN, C. 1928 I, 2412.

3-Oxy-benzoesäure gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 44, 368). Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Charakterisierung des entstandenen Farbstoffes: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812. Bestimmung durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20, 547; C. 1928 II, 88; auch neben 2- und 4-Oxy-benzoesäure: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2499, 2505.

Diammoniumsalz. Vgl. darüber S. 79. — Lithiumsalz  $LiC_7H_5O_3$ . Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen —4,41° (16,02) und 122° (61,86): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1848, 1851. — Natriumsalz  $NaC_7H_5O_3$  (E I 64). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) tief violett (BAYLE, FABRE, C. r. 178, 634; Bl. [4] 87, 108). Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen —3,21° (14,68) und 147,5° (69,75): St., Ew. Dichte und Brechungsindices wäbr. Lösungen bei 23°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112. — Kaliumsalz  $KC_7H_5O_3$ . Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen —2,41° (12,39) und 136,8° (75,02): St., Ew. — Rubidiumsalz  $RbC_7H_5O_3 + H_2O$ . Beständig bis 47°. Löslichkeit in Wasser (g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) zwischen —2,23° (14,92) und 130° (79,91): St., Ew. — Caesiumsalz  $CsC_7H_5O_3 + xH_2O$  (E I 64). Löslichkeit in Wasser (g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) zwischen —1,97° (16,98) und 126,5° (93,42): St., Ew. Geht bei 41,5° in wasserfreies Salz über. — Uranylalz  $UO_2(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$ . Schmutzig citronengelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 200° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 261). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

#### Funktionelle Derivate der 3-Oxy-benzoesäure.

3-Methoxy-benzoesäure  $C_8H_7O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 137; E I 64). B. Durch Oxydation von 3-Methoxy-benzaldehyd mit wäbr. Permanganat-Lösung in heißem Aceton (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 198). Zur Bildung durch Oxydation von Methyl-m-tolyl-äther mit Permanganat (H 137) vgl. BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2360. — F: 109—110° (CHA., P.). Schmelzpunkte von Gemischen mit Anisäure: LEA, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2355; BR., R., *Soc.* 1926, 2365. — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei —5° bis —10° 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure und geringere Mengen 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1429). Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure, am besten in Eisessig, 6-Methoxy-phthalid (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 198). Beim Erwärmen mit Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 40—50° erhält man das Dilacton der  $\alpha,\alpha$ -Dioxy-4-methoxy-diphenylmethan-dicarbon-säure-(2,2') (Syst. Nr. 2832) (WEISZ, KNAPP, *M.* 50, 12).

3-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoesäure  $C_{14}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von 3-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoesäure-[4-nitro-benzyloxyester] mit wäbrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1949). — Krystalle (aus Aceton). F: 193—196°. Schwer löslich in heißem Aceton und Alkohol.

3-Acetoxy-benzoesäure  $C_9H_7O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 138; E I 64). Zur Bildung aus 3-oxy-benzoesaurem Natrium und Acetanhydrid (H 138) vgl. LESSER, GAB, B. 59, 234. — F: 128° (korr.) (L., G.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 855,4 kcal<sub>18</sub>/Mol (in Luft gewogen) (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874).

3-[2-Carboxy-phenoxy]-benzoesäure, Diphenyläther-dicarbon-säure-(2,3'), Anhydro-o-m'-oxybenzoesäure  $C_{14}H_{10}O_6 = (^*)HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(^*)$ . Durch Oxydation von O-m-Tolyl-salicylsäure mit Permanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ,

STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1740). — Krystalle (aus Acetylen-tetrachlorid). *F*: 215°. Leicht löslich in Eisessig, Methanol und Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol und Acetylen-tetrachlorid, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser. — Kupfersalz  $\text{CuC}_{14}\text{H}_9\text{O}_5$ . Blaugrüner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5$ . Krystallin.

**Schwefelsäure-mono-[3-carboxy-phenylester], Mono-[3-carboxy-phenyl]-sulfat, m-Carboxy-phenylschwefelsäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S} = \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Mono-m-tolylsulfat (E II 6, 354) mit Permanganat in verd. Kalilauge (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* 1926, 689). — Wird durch siedende Mineralsäuren hydrolysiert. —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$ . Tafeln (aus 70%igem Alkohol). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 3,2 Tle. Leicht löslich in wäBr. Aceton.

**3-Oxy-benzoessäure-methylester**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 139; E I 65). *B.* Aus 3-Oxy-benzoylchlorid und Methanol (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 41). —  $\text{Kp}_{17}$ : 178°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Alkohol und wäBrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* 43, 170, 173. — Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABA-LITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959.

**3-Methoxy-benzoessäure-methylester**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 139; E I 65). *B.* Aus 3-Oxy-benzoessäure durch Kochen mit Dimethylsulfat in 30%iger Natronlauge (KINDLER, *A.* 452, 100). Durch Kochen von 3-Methoxy-benzoessäure mit methylalkoholischer Salzsäure (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 199). — Reagiert mit Phthylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wie 3-Methoxy-benzoessäure (WEISZ, KNAPP, *M.* 50, 10).

**3-Acetoxy-benzoessäure-methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 3-Oxy-benzoessäure-methylester und Acetanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 42). — *F*: 29°.  $\text{Kp}_{17}$ : 156°.

**Diphenyläther-dicarbon säure-(2,3')-dimethylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Nadeln (aus verd. Methanol). *F*: 92° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1740).

**3-Oxy-benzoessäure-äthylester**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (H 139; E I 65). *B.* Aus 3-Oxy-benzoylchlorid und Alkohol (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 41). —  $\text{Kp}_{17}$ : 180° (A). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Alkohol bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 188, 36. — Beim Einleiten von Keten in die äther. Lösung entsteht 3-Acetoxy-benzoessäure-äthylester (VAN ALPHEN, *R.* 44, 839).

**3-Methoxy-benzoessäure-äthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (H 139; E I 65).  $\text{Kp}$ : 280—283°;  $\text{Kp}_{125}$ : 204° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2360);  $\text{Kp}_5$ : 110° (JONES, SMITH, *Soc.* 1928, 68).  $D_{15,5}^{20}$ : 1,082;  $n_D^{20}$ : 1,491 (J., SM.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Lösungen von Kaliumhydroxyd in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867; durch sehr verdünnte wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 101; *Ar.* 1929, 544.

**3-Acetoxy-benzoessäure-äthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Einleiten von Keten in die äther. Lösung von 3-Oxy-benzoessäure-äthylester (VAN ALPHEN, *R.* 44, 839). Durch Erhitzen von 3-Oxy-benzoessäure-äthylester mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). — Optisches Verhalten der Krystalle: V., SELKE, *Ph. Ch.* 129, 458. *F*: 37,5°;  $\text{Kp}$ : 282—284°;  $\text{Kp}_{16}$ : 162° (V., W.).  $D_{20}^{20}$ : 1,147 (unterkühlt); Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 572; *C.* 1925 I, 617. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Jägroin und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und in verd. Alkalilauge (VAN ALPHEN).

**3-Butyryloxy-benzoessäure-äthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-benzoessäure-äthylester mit Butyrylchlorid (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). —  $\text{Kp}_{15}$ : 185°.  $D_{10}^{20}$ : 1,094; Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 14. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 14; *Phys. Z.* 25, 572; *C.* 1925 I, 617.

**3-Chaulmoogroyloxy-benzoessäure-äthylester, Chaulmoograsäure-[3-carbäthoxy-phenylester]**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_7 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und 3-Oxy-benzoessäure-äthylester in Gegenwart von Zinkchlorid bei 120° (DE SANTOS, WEST, *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 56,1—59,2°.  $\text{Kp}_{12}$ : ca. 160°.

**Diphenyläther-dicarbon säure-(2,3')-diäthylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *F*: 44°.  $\text{Kp}_{15}$ : 181° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1740).

**3-Methoxy-benzoessäure-[1-octyl-(2)-ester], 3-Methoxy-benzoat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols**  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylchlorid und linksdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, NUMBERS, *Soc.* 1926, 2121). — Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{12}$ : 187,5°. *D*: zwischen 20,4° (0,9939) und 80,5° (0,9464); *R.*, *N.* [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> zwischen 20° (—35,48°) und 90° (—34,00°) (unverdünnt); *R.*, *N.* Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90°: *R.*, *N.*

**3-Oxy-benzoessäure-l-menthylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . *B.* Aus 3-Oxy-benzoylchlorid und l-Menthol in Pyridin bei 120° (RULE, MAC GILLIVRAY, *Soc.* 1929, 405). —  $\text{Kp}_{12}$ : 182°. [ $M$ ]<sub>20,1</sub>: —266° (Alkohol; *c* = 8), —222° (Piperidin; *c* = 9) (*R.*, *McG.*, *Soc.* 1929, 403, 408). Miscbar mit Methanol und Alkohol. — Natriumsalz. [ $M$ ]<sub>20,1</sub>: —235° (Alkohol; *c* = 6).

**3-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (E I 65). Zur Bildung aus 3-oxy-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid vgl. BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948. — Krystalle (aus wäBr. Aceton). F: 106—108°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol.

**3-[4-Nitro-benzyl-oxy]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{20}H_{19}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-benzoesäure mit 4-Nitro-benzylbromid und Natriumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wäBr. Aceton (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — Krystalle (aus Aceton). F: 142—144°. Löslich in heißem Aceton, schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther.

**3-Oxy-benzoesäure-[3-carboxy-phenylester], [3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure]**, m-Diplosal  $C_{14}H_{10}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COH$  (E I 66). *B.* Aus Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure] durch Einw. von 1n-Ammoniak in Gegenwart von etwas Aceton (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 45).

**Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure]**  $C_{16}H_{13}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 3-Oxy-benzoesäure in 1n-Natronlauge mit einer äther. Lösung von 3-Acetoxy-benzoylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 44). Durch Erhitzen von [3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure] mit Acetanhydrid (AN.). — Körnige Masse (aus 50%iger Essigsäure). F: 148°.

**[3-Methoxy-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{16}H_{14}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-benzoesäure mit Phosphorpenoxyd in Toluol (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2161). — Tafeln (aus Petroläther). F: 66,6°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: R., P.

**3-Oxy-benzoylchlorid**  $C_7H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 66). Blaßgelbes, stechend riechendes Öl.  $Kp_{0,5}$ : 110—113° (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 41). — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

**3-Acetoxy-benzoylchlorid**  $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Aus 3-Acetoxy-benzoesäure und  $PCl_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 42). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 155°. — Gibt beim Behandeln mit Methanol Essigsäure-methylester und 3-Oxy-benzoesäure-methylester.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,3')-dichlorid**  $C_{14}H_8O_3Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von  $PCl_5$  auf eine Lösung der Säure in Acetylentetrachlorid (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1740). — Nicht rein erhalten.

**[3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoylchlorid]**  $C_{14}H_9O_4Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Aus [3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure] und Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 46). — Nicht rein erhalten.

**Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoylchlorid]**  $C_{14}H_{11}O_5Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Aus Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure] und  $PCl_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 44). — Krystalle. F: 63°.  $Kp_{0,5}$ : 190—200°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

**3-Oxy-benzamid**  $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 140). *B.* Aus 3-Oxy-benzoylchlorid und Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 41). — F: 167°.

**3-Methoxy-benzamid**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Wurde von BRADY, DUNK (*Soc.* 123, 1802) bei mehrjährigem Aufbewahren von 3-Methoxy- $\alpha$ -benzaloxim-hydrochlorid erhalten. — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Methoxy-benzoesäure und Ammoniak.

**3-Acetoxy-benzamid**  $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Acetoxy-benzoylchlorid und Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,3')-diamid**  $C_{14}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 284° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1740).

**[3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzamid]**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus [3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoylchlorid] und Ammoniak in Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 45). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

**Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzamid]**  $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Acetyl-[3-oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoylchlorid] und Ammoniak in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 45). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138°.

**3-Methoxy-benzonitril, 3-Cyan-anisol**  $C_8H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus diazotiertem m-Anisidin durch Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2912). — Nadeln.  $Kp_{12-13}$ : 111—112°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid N-[3-Methoxy-benzyl]-acetamid.

**3-Oxy-benzhydrazid, 3-Oxy-benzoylhydrazin**  $C_7H_7O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  (H 142). Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumcyanid(III)-cyanid in wäBr. Ammoniak 3-Oxy-benzaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).



## Substitutionsprodukte der 3-Oxy-benzoessäure.

**2-Chlor-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel I (H 142). *B.* Aus 2-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen Cl nach SANDMEYER (BEYER, R. 40, 628). Neben 6-Chlor-3-oxy-benzoessäure bei der Einw. von 1 Mol Chlor auf 3-Oxy-benzoessäure in Eisessig auf dem Wasserbad; Trennung der Isomeren über die Äthylester (B., R. 40, 626). — Krystalle (aus Wasser). F: 157,5—158,5°.

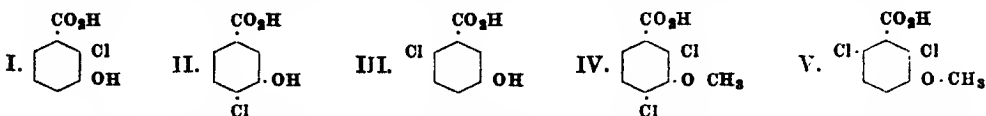
**2-Chlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-3-methoxy-toluol (GIBSON, Soc. 1926, 1428) oder von 2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd (HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 150) mit Permanganat in alkal. Lösung. — Krystalle. F: 160,5° (G.), 160° (H., B.). Fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (G.).

**4-Chlor-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel II (H 143). *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen Cl (BEYER, R. 40, 627). — Krystalle (aus Wasser). F: 219,5—220,5°.

**4-Chlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Analog 2-Chlor-3-methoxy-benzoessäure (GIBSON, Soc. 1926, 1425, 1428; HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 150). — Prismen (aus 50%igem Alkohol), Tafeln (aus Chloroform). F: 215—216° (H., B.), 211° (G.).

**6-Chlor-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_3Cl$ , Formel III (H 143). *B.* Durch Diazotieren von 6-Chlor-3-amino-benzoessäure in schwefelsaurer Lösung oder besser in salzsaurer Lösung und langsames Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser zum Sieden (MINAJEW, RIPPER, M. 42, 78; M., Ж. 58, 113; C. 1926 II, 2295). Aus 6-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen Cl nach SANDMEYER (BEYER, R. 40, 628). Durch längeres Erhitzen von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Phosphoroxchlorid, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Kaliumcarbonat-Lösung, Erwärmen des gebildeten Phosphorsäureesters mit alkal. Permanganat-Lösung und darauffolgendes Kochen mit Salzsäure (M., R., M. 4., 76; Ж. 54, 675; C. 1924 I, 905). Neben 2-Chlor-3-oxy-benzoessäure bei der Einw. von 1 Mol Chlor auf 3-Oxy-benzoessäure in Eisessig auf dem Wasserbad; Trennung der Isomeren über die Äthylester (BEYER, R. 40, 626). — F: 178—179° (B.), 178° (M.).

**6-Chlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$  (H 143). *B.* Durch Oxydation von 6-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 154). — F: 173,5° (GIBSON, Soc. 1926, 1428). Schwer löslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform (G.).



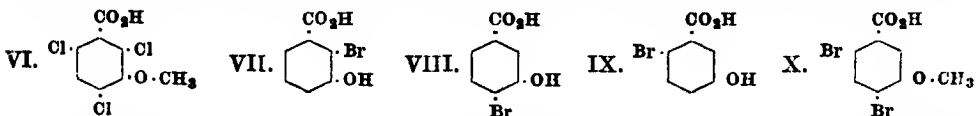
**2,4-Dichlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_5O_3Cl_2$ , Formel IV. *B.* Durch Oxydation von 2,4-Dichlor-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 155). — Nadeln. F: 163°.

**2,6-Dichlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_5O_3Cl_2$ , Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 155). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149,5°.

**2,4,6-Trichlor-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_3O_3Cl_3$ , Formel VI. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HODGSON, BEARD, Soc. 1926, 155). — Nadeln. F: 109°.

**2-Brom-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_3Br$ , Formel VII. *B.* Durch Umsetzen von diazotierter 2-Amino-3-oxy-benzoessäure mit siedender Kupfer(I)-bromid-Lösung (BEYER, R. 48, 1010). — Nadeln (aus Wasser). F: 160—161°.

**2-Brom-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (E I 66). *B.* Durch Oxydation von 2-Brom-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbad (HODGSON, BEARD, Soc. 127, 880). — Nadeln. F: 157—158°.



**4-Brom-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_3Br$ , Formel VIII (H 144; E I 66). *B.* Zur Bildung bei der Bromierung von 3-Oxy-benzoessäure mit Brom in Eisessig (H 144) vgl. BEYER, R. 40, 628. Aus 4-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen Br nach SANDMEYER (B.). — F: 226,5—227,5°.

**4-Brom-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . *B.* Analog 2-Brom-3-methoxy-benzoessäure (HODGSON, BEARD, Soc. 127, 880). — Nadeln. F: 219—220°.

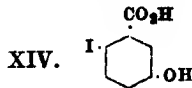
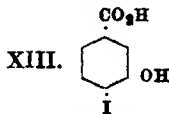
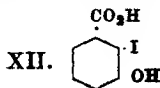
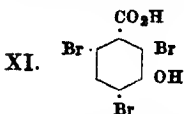
**6-Brom-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_2Br$ , Formel IX auf S. 83. *B.* Aus 6-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen Br nach SANDMEYER (BEYER, *R.* 40, 630). Neben 6-Brom-3-oxy-benzylalkohol beim Erwärmen von 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd mit 50%iger Kalilauge auf  $70^\circ$  (LOCK, *B.* 62, 1183). — Krystalle (aus Wasser). F:  $185^\circ$  (Zers.) (B.).

**6-Brom-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$  (E I 67). *B.* Durch Oxydation von 6-Brom-3-methoxy-zimtsäure mit Permanganat-Lösung (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* 1928, 603). — F:  $162^\circ$  (D., D.).

**4.6-Dibrom-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_5O_3Br_2$ , Formel X auf S. 83 (E I 67). *B.* Analog 2-Brom-3-methoxy-benzoessäure (HODGSON, BEARD, *Soc.* 127, 880). Aus 4.6-Dibrom-3-methoxy-zimtsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* 1928, 605). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $203^\circ$  (D., D.),  $202-203^\circ$  (H., B.).

**2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_3O_2Br_3$ , Formel XI (H 145). *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-benzoessäure mit Bromwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1367) oder mit Bromid-Bromat und verd. Salzsäure (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2499). — F:  $146-147^\circ$  (L., P.).

**2-Jod-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_2I$ , Formel XII. *B.* Durch Verseifung von 2-Jod-3-acetoxy-benzoessäure mit alkoh. Kalilauge (HENRY, SHARP, *Soc.* 1935, 857). — Nadeln (aus Chloroform). F:  $158-159^\circ$  (korr.).



**2-Jod-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Amino-3-methoxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen I (KENNER, TURNER, *Soc.* 1928, 2341). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $150-151^\circ$ .

**2-Jod-3-acetoxy-benzoessäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 2-Jod-3-oxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und folgendes Behandeln mit Permanganat in Aceton (HENRY, SHARP, *Soc.* 1935, 857). — Nadeln (aus Benzol). F:  $179-180^\circ$  (korr.).

**2-Jod-3-methoxy-benzoessäure-methylester**  $C_8H_9O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Benzol + Petroläther). F:  $57^\circ$  (KENNER, TURNER, *Soc.* 1928, 2341).

**4-Jod-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_2I$ , Formel XIII (H 145). *B.* Bei der Einw. von Jod und Kalilauge auf 3-Oxy-benzaldehyd (WINDAUS, SCHIELE, *B.* 56, 847). Zur Bildung bei der Jodierung von 3-Oxy-benzoessäure vgl. BEYER, *R.* 41, 701. Aus 4-Amino-3-oxy-benzoessäure durch Austausch von  $NH_2$  gegen I mit Hilfe von Kaliumjodid (BEY.) oder mit konz. Jodwasserstoffsäure unter allmählichem Erwärmen (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1286). — Nadeln (aus Wasser). F:  $226^\circ$  bis  $228^\circ$  (korr.; Zers.) (BEY.),  $226^\circ$  (Zers.) (BR., P.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser (W., SCH.; BEY.).

**4-Jod-3-acetoxy-benzoessäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . Blättchen. F:  $203^\circ$  (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1286).

**4-Jod-3-methoxy-benzoessäure-methylester**  $C_8H_9O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Jod-3-oxy-benzoessäure mit Diazomethan (WINDAUS, SCHIELE, *B.* 56, 847). — Nadeln. F:  $49^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

**6-Jod-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_2I$ , Formel XIV (H 146; E I 67). F:  $198^\circ$  (Zers.) (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1286),  $196-197^\circ$  (Zers.) (BEYER, *R.* 41, 702).

**6-Jod-3-acetoxy-benzoessäure**  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . Nadeln. F:  $157^\circ$  (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1287).

**2-Nitro-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_2N$ , Formel I (H 146). Zur Bildung bei der Nitrierung von 3-Oxy-benzoessäure mit verd. Salpetersäure vgl. BEYER, *R.* 40, 621; vgl. a. FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1426. — Schmilzt wasserfrei bei  $180,8-181,5^\circ$  (B., *R.* 40, 623).

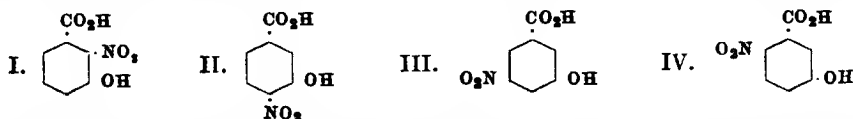
**2-Nitro-3-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 146; E I 67). *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-3-methoxy-toluol mit verd. Permanganat-Lösung (GIBSON, *Soc.* 128, 1273). Neben viel 4-Nitro-3-methoxy-benzoessäure beim Behandeln von 3-Methoxy-benzoessäure mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1429). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Eisessig). F:  $253-255^\circ$  (F., C.),  $250^\circ$  (Zers.) (G.). Unlöslich in Benzol und Äther, sehr schwer löslich in heißem Chloroform und Wasser, leicht in Aceton (F., C.; G.).

**4-Nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_3N$ , Formel II (H 146). *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitro-3-oxy-toluol mit alkal. Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1058). Aus 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (H., SH., *Soc.* 125, 1058) oder (neben 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol) beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf 40—45° (LOCK, *B.* 62, 1184). Beim Erwärmen von 3-Oxy-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure in Nitrobenzol auf 35—40°, neben wenig 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1428). Zur Bildung bei der Nitrierung von 3-Oxy-benzoesäure mit verd. Salpetersäure vgl. BEYER, *R.* 40, 623; FR., C. — F: 235° (korr.) (H., SH.), 234—235° (korr.) (B., *R.* 40, 622), 234° (korr.) (L.).

**4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 146; E I 67). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-3-methoxy-toluol mit verd. Permanganat-Lösung (GIBSON, *Soc.* 128, 1275). Beim Behandeln von 3-Methoxy-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei —5° bis —10°, neben wenig 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1429). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Eisessig). F: 208° (G.), 208° bis 211° (F., C.), 233° (CHAKRAVARTI, GANAPATI, ARAVAMUDHACHARI, *Soc.* 1938, 171). Unlöslich in Benzol, Äther und kaltem Chloroform (F., C.), löslich in heißem Chloroform (G.).

**4-Nitro-3-oxy-benzonitril, 6-Nitro-3-cyan-phenol**  $C_7H_5O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Verseifen von 4-Nitro-3-acetoxy-benzonitril mit alkoh. Lauge (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortschr. Ch. Phys.* 18 [1924], Heft 2, S. 36). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther.

**4-Nitro-3-acetoxy-benzonitril**  $C_9H_7O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-3-oxy-benzaloxim mit Acetanhydrid (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortschr. Ch. Phys.* 18 [1924], Heft 2, S. 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Petroläther.



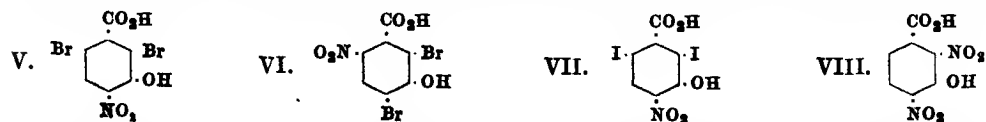
**5-Nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_5N$ , Formel III. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure beim Diazotieren und nachfolgenden Verkochen mit Wasser (BEYER, *R.* 40, 625). — Hellgelbe Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 194—195°.

**6-Nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_5N$ , Formel IV (H 147). Zur Bildung neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 3-Oxy-benzoesäure vgl. BEYER, *R.* 40, 621; FROELICHER, COHEN, *Soc.* 119, 1426, 1429. — Schmilzt wasserfrei bei 171,5—172° (B., *R.* 40, 624).

**6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 147; E I 67). *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3-methoxy-toluol mit verd. Permanganat-Lösung (GIBSON, *Soc.* 128, 1270). Zur Bildung durch Oxydation von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat vgl. HELBRON, *Mitarb.*, *Soc.* 127, 2172. — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Alkohol). F: 97°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 133° (H., *Mitarb.*; SCHIEMANN, *B.* 62, 1803), 132° (G.).

**2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_3O_5NBr_2$ , Formel V. *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol mit alkal. Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung, neben 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1057). — F: 209° (korr.).

**2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_3O_5NBr_2$ , Formel VI. *B.* Durch Oxydation von 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-benzaldehyd oder von 2,6-Dibrom-4-nitro-m-kresol mit alkal. Permanganat-Lösung (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1054). — Nadeln (aus Wasser). F: 230° (korr.; Zers.).



**2,6-Dijod-4-nitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_3O_5NI_2$ , Formel VII. *B.* Durch Oxydation von 2,4-Dijod-6-nitro-m-kresol mit alkal. Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung oder von 2,6-Dijod-4-nitro-3-oxy-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1057). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 249° (korr.; Zers.).

**2,4-Dinitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_7N_2$ , Formel VIII. *B.* In geringer Menge neben 2-, 4- und 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure beim Kochen von 3-Oxy-benzoesäure mit verd. Salpeter-

säure (BEYER, *R.* 40, 622; SCHMITT, *C.* 1939 I, 2534; 1943 II, 203; SCHAEFFER, *C.* 1939 I, 2535). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser). F: 204° (SCHM.; SCHAE.), 201° (B.).

**2.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure**  $C_8H_6O_7N_2$ , Formel IX. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 2381) oder mit Chromessigsäure bei 100° (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 31). — Nadeln (aus Wasser). F: 199° (H., B.), 195° (Tr., Er.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser (Tr., Er.). Gibt mit Sodalösung eine gelbe Färbung (H., B.). — Kaliumsalz  $KC_8H_5O_7N_2$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (Tr., Er.). — Silbersalz  $AgC_8H_5O_7N_2$ . Nadeln. Löslich in Ammoniak, schwer löslich in verd. Salpetersäure (Tr., Er.).

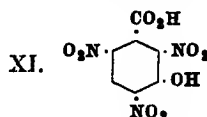
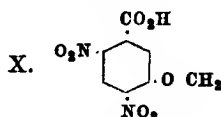
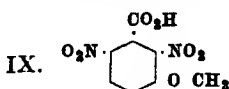
**Chlorid**  $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von  $PCl_5$  auf 2.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 32). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 85°. Löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

**Amid**  $C_8H_7O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 32). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**4.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure**  $C_8H_6O_7N_2$ , Formel X (E I 67). *B.* Durch Oxydation von 4.6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 2381; TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 26). — Nadeln (aus Wasser). F: 188—189° (H., B.), 188° (Tr., Er.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Wasser (Tr., Er.). — Kaliumsalz  $KC_8H_5O_7N_2$ . Rote Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (Tr., Er.). — Silbersalz  $AgC_8H_5O_7N_2$ . Gelbliche Nadeln. Das im Dunkeln hergestellte Salz ist lichtbeständig (Tr., Er.). Löslich in Ammoniak.

**Chlorid**  $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure durch Behandeln mit  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 27). — Rötliche Plättchen (aus Äther). F: 85°. Löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

**Amid**  $C_8H_7O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 27). — Blaußgelbe Nadeln. F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.



**2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_8N_3$ , Formel XI (H 148; E I 67). *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden [aus Arsen(III)-oxyd und Salpetersäure (D: 1,3)] in eine salzsaure Lösung von 3-Amino-benzoesäure bei -5° und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (RINKES, *R.* 46, 507; vgl. VARMA, KRISHNAMURTHY, *C.* 1927 I, 1433). — Die wasserfreie Säure schmilzt bei 180° (unkorr.; Zers.) (R.).

*Schwefelanalog der 3-Oxy-benzoesäure.*

**3-Mercapto-benzoesäure**  $C_7H_6O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 148). *B.* Durch Reduktion von Benzoesäure-sulfochlorid-(3) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (SMILES, STEWART, *Soc.* 119, 1796). Neben Di-p-tolyl-disulfid aus [3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid (S. 88) beim Erwärmen mit Sodalösung oder beim Stehenlassen mit Natronlauge (SM., GIBSON, *Soc.* 125, 182). Bei der Einw. von überschüssiger 2n-Natronlauge auf Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') bei 18°, neben anderen Produkten (SM., ST., *Soc.* 119, 1794, 1797). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147°.

**3-Methylmercapto-benzoesäure**  $C_8H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 68). *B.* Beim Behandeln von Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') mit 2 Mol Dimethylsulfat in überschüssiger 1n-Natronlauge (SMILES, STEWART, *Soc.* 119, 1797). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126° bis 127° (SM., ST.). — Gibt beim Erhitzen mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chlor-amids in wäßrig-alkoholischer Natronlauge [Methyl-(3-carboxy-phenyl)-sulfin]-p-toluolsulfonyl-imin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N : S(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. Nr. 1521) (CL., K., PR., *Soc.* 1927, 193).

**3-Methylsulfin-benzoesäure, Methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoxyd**  $C_8H_8O_3S = CH_3 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

a) Inaktive Form, dl-3-Methylsulfin-benzoesäure. *B.* Durch Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf 3-Methylmercapto-benzoesäure in Kaliumcarbonat-Lösung bei 40°

(HARRISON, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1926, 2088). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F*: 170° bis 172° (H., K., Ph.), 171° (CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1927, 194). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton (H., K., Ph.). — Läßt sich über das Brucinsalz in die optisch-aktiven Komponenten spalten (H., K., Ph.).

b) Rechtsdrehende Form, d-3-Methylsulfin-benzoessäure. *B.* Das Brucinsalz fällt bei der Umsetzung der inaktiven Form mit Brucin in Aceton als schwerlöslicher Anteil aus; man krystallisiert aus Aceton und Methanol um, zerlegt mit Natronlauge und reinigt weiter durch fraktionierte Krystallisation des l-Menthylaminsalzes aus Aceton (HARRISON, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1926, 2082, 2088). — *F*: 134°.  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +137,6° (Methanol; *c* = 2,5) (H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2089);  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +114,1° (Methanol; *c* = 2,5), +122,9° (Alkohol; *c* = 2,5), +160,9° (Chloroform; *c* = 1,3), +129,2° (Pyridin; *c* = 2,5) (H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2083). Rotationsdispersion von Lösungen in Methanol, Alkohol, Chloroform und Pyridin bei 25°: H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2083. — Natriumsalz.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +85,5° (Wasser; *c* = 3); Rotationsdispersion in Wasser bei 25°: H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2083. — l-Menthylaminsalz. Krystalle (aus Aceton). *F*: 171°;  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +68,9° (Alkohol; *c* = 2,5) (H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2089). — Brucinsalz  $C_{22}H_{26}O_2N_2 + C_7H_7O_2S$ . Krystalle (aus Methanol). *F*: 136—137°;  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +40,3° (Chloroform; *c* = 2) (H., K., Ph., *Soc.* 1926, 2088). In Aceton und Methanol schwerer löslich als das Brucinsalz der linksdrehenden Form.

c) Linksdrehende Form, l-3-Methylsulfin-benzoessäure. *B.* Man zerlegt die bei der Spaltung der inaktiven Form erhaltenen leichter löslichen Anteile des Brucinsalzes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und isoliert die reine linksdrehende Form durch wiederholtes Ansäuern und Extrahieren mit Chloroform (HARRISON, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1926, 2082, 2089). — Krystalle (aus Chloroform). *F*: 133°.  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : -133,5° (Methanol; *c* = 2,5).

3-Methylsulfon-benzoessäure, Methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfon  $C_8H_7O_2S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 3-Methylmercapto-benzoessäure (SMILES, STEWART, *Soc.* 119, 1797) oder von rechtsdrehender 3-Methylsulfin-benzoessäure (HARRISON, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1926, 2090) mit Permanganat in essigsaurer Lösung. — Blättchen (aus Wasser oder verd. Essigsäure). *F*: 230° (Sm., St.; H., K., Ph.),

3-Äthylmercapto-benzoessäure  $C_8H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 3-Mercapto-benzoessäure mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3003). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 99—100°. — Liefert beim Kochen mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids in verd. Alkohol inakt. [Äthyl-(3-carboxy-phenyl)-sulfin]-p-toluolsulfonylimin  $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N : S(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. Nr. 1521).

3-Äthylsulfin-benzoessäure, Äthyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoxyd  $C_8H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

a) Inaktive Form, dl-3-Äthylsulfin-benzoessäure. *B.* Beim Erwärmen von 3-Äthylmercapto-benzoessäure mit 2n-Salpetersäure auf dem Wasserbad (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3003). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform + Ligroin). *F*: 104—106°. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, leicht in warmem Alkohol, Aceton und Chloroform. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin und Chinidin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Äthyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfididibromid  $C_8H_{10}O_2Br_2S = C_2H_5 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Äthylmercapto-benzoessäure mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder von d-3-Äthylsulfin-benzoessäure mit Bromwasserstoff in Chloroform (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3001, 3004). Gelblichrote Nadeln. *F*: 102°. Gibt an der Luft Brom ab.

b) Rechtsdrehende Form, d-3-Äthylsulfin-benzoessäure. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Brucin in Alkohol (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3004). — Nadeln (aus Chloroform). *F*: 71°.  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +236° (Chloroform; *c* = 2);  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +165° (Methanol; *c* = 3), +202° (Chloroform; *c* = 4), +255° (Alkohol; *c* = 4), +238° (Pyridin; *c* = 1,6); Rotationsdispersion von Lösungen in Chloroform, Methanol, Alkohol und Pyridin bei 25°: H., K., Ph., *Soc.* 1928, 3001. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Chloroform Äthyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfididibromid (s. o.). — Kaliumsalz.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +153° (Wasser; *c* = 1,3); Rotationsdispersion in Wasser: H., K., Ph., *Soc.* 1928, 3001. — Brucinsalz. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 125—126°.  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +69° (Chloroform; *c* = 2,1).

c) Linksdrehende Form, l-3-Äthylsulfin-benzoessäure. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Chinidin in Benzol + wenig Alkohol (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3004). —  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : -232°;  $[\alpha]_{578,0}^{25}$ : -207°;  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : -440° (Chloroform; *c* = 1,2). — Chinidinsalz. Krystalle (aus Benzol + wenig Alkohol). *F*: 198—199°.  $[\alpha]_{546,1}^{25}$ : +102° (Chloroform; *c* = 1,2).

**3-Äthylsulfon-benzoesäure, Äthyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfon**  $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 3-Äthylmercapto-benzoesäure oder von d-3-Äthylsulfon-benzoesäure mit Wasserstoffperoxyd in Kaliumcarbonat-Lösung (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 3004). — Krystalle (aus Wasser). *F:* 162—164°.

**x-Bis-[3-carboxy-phenylmercapto]-benzol, Benzol-di-m-thiobenzoesäure**  $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_6H_4(S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Durch Schütteln von Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') mit Benzol in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SMILES, GRAHAM, *Soc.* 121, 2508). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). *F:* 302—303° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in siedendem Alkohol und Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure. —  $Na_2C_{20}H_{14}O_6S_2 + 2$  oder  $3H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Das wasserfreie Salz ist hygrokopisch. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**x-Bis-[3-carboxy-phenylmercapto]-naphthalin, Naphthalin-di-m-thiobenzoesäure**  $C_{24}H_{16}O_6S_2 = C_{10}H_6(S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Durch Schütteln von Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') mit Naphthalin in Petroläther + Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SMILES, GRAHAM, *Soc.* 121, 2509). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 256—258° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**[3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid, 4'-Methyl-diphenyldisulfid-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{12}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Benzoesäure-sulfinsäure-(3) bei der Einw. von p-Tolylmercaptan auf Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester] (Syst. Nr. 1585) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* 125, 181, 182). — Krystalle (aus Eisessig). *F:* 140°. — Beim Behandeln mit Natronlauge oder beim Erwärmen mit Sodalösung wurden Di-p-tolyl-disulfid und 3-Mercapto-benzoesäure erhalten.

**Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3'), m-Dithiobenzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 148). *B.* Durch Oxydation von 3-Mercapto-benzoesäure mit Eisen-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SMILES, STEWART, *Soc.* 119, 1792, 1796). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). *F:* 246° (Sm., Str.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungs-mitteln (Sm., Str.). — Löst sich mit Alkalilauge, gibt aber beim Behandeln mit über-schüssiger kalter 2n-Natronlauge oder mit siedendem Anilin oder siedendem Pyridin 3-Mercapto-benzoesäure und geringe Mengen Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester] (Syst. Nr. 1585) (Sm., Str.). Die letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 2 Mol Jod in überschüssiger Kalilauge (Sm., Str.). Beim Behandeln von Diphenyldisulfid-dicarbon-säure-(3.3') mit 2 Mol Dimethylsulfat in überschüssiger 1n-Natronlauge erhält man 3-Methylmercapto-benzoesäure (Sm., Str.). Beim Schütteln mit Benzol in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die Lösung grün unter Bildung von „Benzol-di-m-thiobenzoe-säure“ (s. o.) (SMILES, GRAHAM, *Soc.* 121, 2508). Reagiert analog mit Naphthalin (Sm., Gr.).

**Diphenyldisulfoxyd-dicarbon-säure-(3.3')**  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Vgl. Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester], Syst. Nr. 1585.

**3-[4-Nitro-benzylsulfon]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{21}H_{16}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der Benzoesäure-sulfinsäure-(3) mit 2 Mol 4-Nitro-benzylbromid in Alkohol (PRICE, SMILES, *Soc.* 1928, 2861). — Tafeln. *F:* 203°. [BEGGER]

**3. 4-Oxy-benzoesäure, p-Oxy-benzoesäure**  $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 149; E I 68).

#### Bildung und Darstellung.

*B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenol mit Chlorpikrin und konzen-trierter wäßriger Natronlauge erst bei 50—60°, zuletzt bei Siedetemperatur (BESLINGOZZI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 88 I, 292). Bei der technischen Darstellung von Salicylsäure aus Natrium-phenolat und Kohlendioxyd bilden sich bis zu 5% 4-Oxy-benzoesäure (KORAHENIOWSKI, *Z. chim. Promysl.* 6, 541; *C.* 1929 II, 2936). Bildet sich in beträchtlichen Mengen bei kurzem Erhitzen von Natriumphenolat mit Natriumsalicylat (K.o.). Bei langsamem Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd mit Kaliumhydroxyd bis 240° (LOCK, *B.* 62, 1186). Durch kurze Einw. von Alkali-lauge oder Alkalicarbonat-Lösungen auf *o.o.o.*-Trichlor-4-oxy-acetophenon (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 128, 267). Durch Schmelzen von 4-Brom-benzoesäure mit überschüssigem Kalium-hydroxyd und etwas Wasser bei 200—250° (BLICK, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1873). Aus Benzoe-säure-diazoniumchlorid-(4) bei aufeinanderfolgender Behandlung mit 30%iger Natronlauge und Alkohol (BRYDÓWNA, *Roczniki Chem.* 7, 444; *C.* 1928 I, 2820) oder, neben 4-Chlor-benzoe-säure, bei der Einw. von ultraviolettem Licht (SEYEWETZ, MOUNIER, *C. r.* 186, 955; *Bl.* [4] 48, 838). Neben anderen Produkten beim Kochen von „Roh-Bios“ (aus Reiskleie) mit 30%iger Natronlauge (SUZUKI, HAMAMURA, *Pr. Acad. Tokyo* 4, 158; *C.* 1928 II, 1337). Findet sich in Hühnerexkrementen nach Verfütterung von 4-Oxy-benzaldehyd (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol.*

*Chem.* 55, 17). Bildet sich neben 4-Oxy-phenyllessigsäure bei 3-monatiger Einw. von Proteus vulgaris auf Tyrosin in Ringerscher Lösung (HIRAI, *Bio. Z.* 185, 304).

Darstellung durch Erhitzen von Monokaliumsalicylat auf 240° (H 150); BUEHLER, CATE, *Org. Synth.* 14 [1934], 48; Coll. Vol. II [1943], 341.

#### Physikalische Eigenschaften.

Dimensionen der kristallographischen Elementarzelle:  $a = 10,1$ ;  $b = 4,15$ ;  $c = 18,27$  Å;  $\beta = 126^\circ 42'$ ;  $n = 4$  (BRAGG, *Soc.* 121, 2773). Das Hydrat ist in Gegenwart von Wasser bis 62,0° beständig (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 986). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen (Wägung in Luft): 724,5 kcal<sub>16</sub>/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874), 5237,8 cal<sub>20</sub>/g (KEFFLER, GUTHRIE, *J. phys. Chem.* 31, 65). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* 51, 490; KEPIANKA, MARCHELEWSKI, *Bl.* [4] 39, 1379; *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 86; C. 1926 II, 335; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 272; C. 1928 I, 1682; in Wasser und in Natronlauge: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* 29, 1480; in Hexan + Äther: CASTILLE, KLINGSTEDT, *C. r.* 176, 749. Die feste Säure zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung eine blauviolette Fluoreszenz (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108). Lumineszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003; bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* 1927, 126.

Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser bei 100°: 33,5 (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402); zwischen 50,9° (2,38) und 167° (85,20): SI., EWBANK, *Soc.* 119, 986; in 99%igem Alkohol bei 67°: 38,75, bei 136,5°: 60,9, bei 184°: 82,9 (SI., E.); in Butylalkohol zwischen 32,5° (19,50) und 193,8° (85,5): SI., E.; in Benzol zwischen 132,2° (1,04) und 206° (83,0): SI., E., *Soc.* 119, 980, 986; in Heptan bei 197°: 1,06, bei 208,5°: 1,80 (SI., E.). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 623. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SI., *Soc.* 117, 404. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 69; *Ж.* 60, 108; vgl. a. SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 285. 4-Oxy-benzoesäure begünstigt die Quellung des Caseins (ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* 33, 235; C. 1926 I, 3129). Koagulierende Wirkung auf Caseinnatrium-Lösungen: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* 33, 239; C. 1926 I, 3307.

Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig 4-Oxy-benzoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: BÖSEKEN, *R.* 40, 576; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Verhält sich bei der konduktometrischen Titration mit Natronlauge wie eine zweibasische Säure (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 112, 189). Elektrolytische Dissoziationskonstanten in Wasser bei 19° k:  $3,3 \times 10^{-6}$ ;  $k_2$ :  $4,8 \times 10^{-10}$  (potentiometrisch bestimmt) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 21); 2. Dissoziationskonstante  $k_2$  in Wasser bei 18°:  $4 \times 10^{-10}$  (potentiometrisch bestimmt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 183, 34). 4-Oxy-benzoesäure nimmt bei 0° 1 Mol Ammoniak rasch, ein zweites Mol langsam auf; die Zersetzungsspannung des Diammoniumsalses beträgt bei 0° 10 mm (BRNER, MORF, *Helv.* 11, 939).

#### Chemisches Verhalten.

Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluoreszierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* 22, 578. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode in 0,2 n-Schwefelsäure bei ca. 60° 3,4-Dioxy-benzoesäure und Hydrochinon (FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 30). Wird durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20° nur sehr langsam oxydiert (WIRLAND, FRANKE, *A.* 457, 57). Oxydation durch Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* 53/54, 3. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* 172, 1242). Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat (vgl. H 151) in 0,1 n-Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 656; C. 1931 II, 428.

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei 60° nicht näher beschriebene 4-Oxy-hexahydrobenzoesäure (BALAS, KOSIK, C. 1928 I, 1173). Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd auf 275° bis 280° unter 90 Atm. Anfangsdruck bildet sich Cyclohexanol neben wenig Kohlendioxyd und Methan (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 127; *B.* 59, 310).

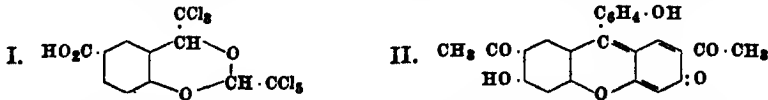
Chlorierung zu 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure (vgl. H 151—152) erfolgt auch beim Einleiten von Chlor in eine sodaalkalische Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 60, 162; C. 1928 II, 767). Beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure mit ca. 30%iger Salzsäure und Wasserstoffperoxyd erhält man je nach den Bedingungen 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure oder 3,5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure als Hauptprodukt (LEULLER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1365). Bromwasserstoffsäure reagiert in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd analog wie Salzsäure (L., P., *Bl.* [4] 41, 1368). 4-Oxy-benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 376; C. 1927 I, 721). Wird durch Bromid-Bromat-Lösung und Säuren namentlich in Gegenwart von Alkohol bei 20° quantitativ in 2,4,6-Tribrom-

phenol übergeführt; unterhalb  $-5^\circ$  erfolgt keine Verdrängung der  $CO_2H$ -Gruppe (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2500). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäBr. Lösung: F., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* 47, 2220, 2229; F., *Am. Soc.* 48, 1634. 4-Oxy-benzoesäure gibt bei der Einw. von Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol 3-Jod-4-oxy-benzoesäure, 3,5-Dijod-4-oxy-benzoesäure und wenig 2,4,6-Trijod-phenol (BRENNANS, PROST, *C. r.* 177, 769). Beim Behandeln mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Wasser, zuletzt auf dem Wasserbad, entsteht 2,4,6-Trijod-phenol als einziges Reaktionsprodukt (KRISHNA, POPP, *Soc.* 121, 799).

4-Oxy-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_2$ ) auf ca.  $180^\circ$  4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. Nr. 1588) (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 48, 311). Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid entsteht ein gelbbraunes firnisartiges Produkt (ANSCHÜTZ, *A.* 489, 273).

4-Oxy-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Diphenylchlormethan auf  $180^\circ$  4-Oxy-3,5-dibenzhydryl-benzoesäure (VAN ALPHEN, *R.* 46, 802). Beim Erwärmen mit Triphenylchlormethan und Pyridin auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung  $C_{23}H_{24}O_5$  (S. 91) (HELPERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 880). Geschwindigkeit der Veresterung mit wasserfreiem und wasserhaltigem Glykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei  $25^\circ$ : KALLAN, MELKUS, *M.* 48, 23; mit wasserfreiem und wasserhaltigem Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei  $25^\circ$  und ohne Katalysator bei  $183^\circ$ : K., GORTEIN, *M.* 48, 425, 440.

4-Oxy-benzoesäure gibt bei mehrtägigem Aufbewahren mit 3 Tln. Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure die Verbindung der Formel I (Syst. Nr. 2850) (CHATTAWAY, CALVERT, *Soc.* 1927, 687). Wird in äther. Lösung durch Ketten nur in geringem Umfang acetyliert (VAN ALPHEN,



*R.* 44, 839). Gibt beim Erhitzen mit Resacetophenon und Zinkchlorid auf  $150$ — $155^\circ$  6-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-2,7-diacetyl-fluoron (Formel II; Syst. Nr. 2568) (CHAKRAVARTI, *Am. Soc.* 46, 684). Bei der Umsetzung mit Chlorameisensäure-äthylester in alkal. Lösung erhält man außer 4-Carbäthoxyoxy-benzoesäure (E. FISCHER, FREUDENBERG, *A.* 372 [1910], 36) geringe Mengen eines angenehm riechenden, zähflüssigen Öls (vielleicht Äthylkohlenensäure-[4-carbäthoxyoxy-benzoesäure]-anhydrid  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ) (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2648). 4-Oxy-benzoesäure gibt mit Chloracetamid in siedender verdünnter Natronlauge 4-Carboxy-phenoxyacetamid und wenig O-[4-Oxy-benzoyl]-glykolsäureamid (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). Liefert beim Erwärmen mit Trichloressigsäure und Natronlauge auf  $100^\circ$  4-Oxy-3-formyl-benzoesäure (VAN ALPHEN, *R.* 46, 147).

#### Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Oxydation durch ein Oxydase-Präparat aus Kartoffeln: ONSLOW, ROBINSON, *Biochem. J.* 19, 423. Wird vom menschlichen Organismus unverändert ausgeschieden (POWER, SHERWIN, *C.* 1928 II, 1358). Hemmt die Wirkung der Succinodehydrogenase stärker als Salicylsäure und 3-Oxy-benzoesäure (MAHLÉN, *C.* 1928 I, 2412). Über das pharmakologische Verhalten vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 569, 572. Hemmende Wirkung auf die Entwicklung von *Penicillium glaucum*: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959; auf die Hefegärung und auf das Wachstum von Staphylokokken: SA., *Apoth.-Ztg.* 48, 670; *C.* 1928 II, 271; *Ar.* 1929, 285.

4-Oxy-benzoesäure gibt beim Kochen mit Schwefel, Natronlauge und Soda ein nichtfärbendes Schwefelderivat, das zur Fixierung basischer Farbstoffe dienen kann (BAYER & Co., D.R.P. 400242; *C.* 1925 I, 1261; *Frdl.* 14, 1069).

Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstehenden Farbstoffs in Aceton, Alkohol und Wasser (Absorptionsmaxima bei 566, 505 und  $475 \mu\mu$ ): WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812.

#### Salze und Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus 4-Oxy-benzoesäure.

Diammoniumsalz. Vgl. darüber S. 89. —  $LiC_7H_5O_7$  (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1849); Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen  $-12,6^\circ$  und  $113^\circ$ : S., E., *Soc.* 121, 1846, 1852. —  $NaC_7H_5O_7 \cdot 5H_2O$  (H 153; E I 69). Wird bei  $39^\circ$  wasserfrei (S., E., *Soc.* 121, 1849). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung blauviolett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 87, 108). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen  $-2,07^\circ$  und  $163^\circ$ : S., E., *Soc.* 121, 1846, 1852. Lösungsvermögen wäBr. Lösungen für Isoamylalkohol: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* 60, 1811. Flockende Wirkung auf  $Fe(OH)_3$ -Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Dichte und Viscosität wäBr. Lösungen bei  $25^\circ$ : LEY, *Ph. Ch.* 106, 177. Oberflächenspannung wäBr. Lösungen: T., SCH., W. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei  $25^\circ$ : LEY, *Ph. Ch.* 106, 165; in absol. Alkohol bei  $15^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $35^\circ$ : LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260



[1918], S. 112. —  $KC_7H_5O_3 + 3H_2O$  (H 153; E I 69). Wird bei 79° wasserfrei (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1849). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen —3,24° und 129,5°: S., E., *Soc.* 121, 1846, 1852. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 165. —  $RbC_7H_5O_3 + H_2O$ . Wird bei 78° wasserfrei (S., E., *Soc.* 121, 1850). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen —4,22° und 127°: S., E., *Soc.* 121, 1846, 1852. —  $CsC_7H_5O_3 + H_2O$ . Ist bis 64° beständig (S., E., *Soc.* 121, 1850). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen —4,27° und 136°: S., E., *Soc.* 121, 1846, 1852.

$Cu(C_7H_5O_3)_2 + 7H_2O$  (vgl. H 153). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,42 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 381). —  $Ag(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$  (vgl. H 153). Prismen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,72 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

Magnesiumsalz. Sehr leicht löslich (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 380). —  $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$  (H 154). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 83,66 g wasserfreies Salz (E., Pf.). —  $Sr(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 110,98 g wasserfreies Salz (E., Pf.). —  $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$  (H 154). Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 3,67 g wasserfreies Salz (E., Pf.). —  $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$  (H 154). Platten. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 16,87 g wasserfreies Salz (E., Pf.). —  $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 7H_2O$  (vgl. H 154). Platten (E., Pf.). —  $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$  (H 154). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 4,70 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

$UO_2(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$  (E I 69). Citronengelb, mikrokristallin. Zersetzt sich bei 140° bis 150° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 261). Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $NH_4[UO_2(C_7H_5O_3)_2] + 3H_2O$ . Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol mit gelber Farbe (WEINLAND, HAGER, *Z. anorg. Ch.* 160, 201). —  $Mn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$ . Krystalle. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 33,24 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 381). —  $Co(C_7H_5O_3)_2 + 7H_2O$ . Rosa Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 12,54 g wasserfreies Salz (E., Pf.). —  $Ni(C_7H_5O_3)_2 + 7H_2O$ . Hellgrüne Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 8,71 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

Verbindung  $C_{23}H_{24}O_6$ . Das Mol.-Gew. ist in siedendem Äthylbromid bestimmt. — B. Durch Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (HÄLFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 880). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 219° bis 220°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser und in Alkalien.

#### Funktionelle Derivate der 4-Oxy-benzoesäure.

a) Derivate, in denen nur die Hydroxylgruppe verändert ist.

**4-Methoxy-benzoesäure, Anissäure**  $C_8H_7O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 154; E I 69). Die in der Formel angegebene Stellungenbezeichnung  $CH_3 \cdot O \cdot \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \cdot CO_2H$  wird in den von Anissäure abgeleiteten Namen benutzt. — B. Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol-methyläther an Bleidioxid-Anoden in verd. Schwefelsäure oder an Platin-Anoden in verd. Schwefelsäure oder in Natriumsulfat- oder Sodalösung (FICHTER, RIS, *Helv.* 7, 803, 807) und bei der elektrolytischen Oxydation von Anethol, am besten in alkal. Suspension (FR., CHRISTEN, *Helv.* 8, 333). Beim Kochen von 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit Silberoxyd in Wasser (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3149). Bei der elektrolytischen Oxydation von Anisaldehyd an einer Platinanode in verd. Schwefelsäure (FR., RIS, *Helv.* 7, 807). Neben Anisalkohol bei der Einw. von Bact. acidens auf Anisaldehyd in Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei 35—37° (MOLINARI, *Bio. Z.* 216, 213). Bei der Hydrolyse des aus  $\alpha$ -Anisaldoxim und Phenylisocyanat in wenig Äther entstehenden, bei 74° schmelzenden Reaktionsprodukts mit 2n-Natronlauge (BRADY, McHUGH, *Soc.* 127, 2425). Aus dem O-Carbäthoxy-Derivat des  $\beta$ -Anisaldoxims (E II 8, 71) (B., MCH., *Soc.* 123, 1194) und aus dem Diphenylcarbamidsäure-Derivat des  $\beta$ -Anisaldoxims (Syst. Nr. 1639) (B., RIDGE, *Soc.* 123, 2169) beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad; bildet sich aus O-[2.4-Dinitro-phenyl]- $\beta$ -anisaldoxim (E II 8, 70) beim Erwärmen mit 6n-Natronlauge (B., TRUSEKOWSKI, *Soc.* 125, 1092). Beim Behandeln von  $\omega.\omega.\omega$ -Trichlor-4-methoxy-acetophenon mit Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1767).

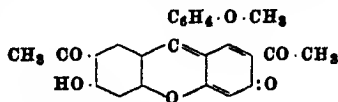
*Darst.* Man versetzt ein Gemisch von 11,1 g Anethol und 50 cm<sup>3</sup> Wasser innerhalb 75 Min. unter lebhaftem Rühren mit einer Lösung von 34,4 g Kaliumpermanganat in 1075 cm<sup>3</sup> Wasser ohne zu kühlen, zersetzt das überschüssige Permanganat durch Erwärmen mit Alkohol, filtriert, extrahiert die Manganoxyde mit verd. Alkali und säuert an; weitere Anissäure läßt sich durch Extraktion des Filtrats mit Äther gewinnen. Gesamtausbeute über 90% (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2640).

F: 185° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3149). Über das Zusammenbacken von gepulverter Anissäure vgl. TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 157, 325. Fluorescenz bei Ultraviolettbestrahlung: VORLÄNDER, DAHN, *B.* 62, 548. Bei 25° enthalten 100 g wäbr. Lösung 0,023 g Anissäure (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2359). Löslichkeit bei 25° in wasserfreiem Glykol: 0,0927 Mol/l, in wasserfreiem Glycerin: 0,0181 Mol/l; die Löslichkeit in wasserhaltigem Glycerin

ist noch geringer (KAILAN, BRABÉE, *M.* 50, 149). Verteilung von Anissäure bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 227; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1937; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* 33, 1955; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* 25, 220. Die Schmelzpunkte von Gemischen mit 3-Methoxy-benzoessäure entsprechen der Mischungregel (LEA, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2355; BRADLEY, RO., *Soc.* 1926, 2365). Über kristallinisch-flüssig schmelzende Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure und  $\alpha$ -Anisyliden-propionsäure vgl. WALTER, *B.* 58, 2305, 2308. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIETANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; *C.* 1928 I, 167. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Elektromotorische Kraft der Kette: Ag/Silbersalz der Anissäure (fest) / Anissäure (fest) / Chinhydrin (fest) / Pt bei 25°: BODFOSS, *Ph. Ch.* 102, 52.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOV, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 658, 661; *C.* 1931 II, 428. Anissäure gibt bei der Chlorierung in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 3.5-Dichlor-anissäure (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* 1927, 2868). Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20° und 30°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1007, 3081. Bei der Einw. von unterbromiger Säure wird auch bei Anwendung von 2 Mol HOBr 3-Brom-anissäure erhalten (BILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] 33, 1474). Zur Nitrierung (H 155) vgl. FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1656; DE LANGE, *R.* 45, 45, 58; VAN ALPHEN, *R.* 48, 1117.

Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glykol und Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° und durch wasserfreies oder wasserhaltiges Glycerin ohne Katalysator bei 183°: KAILAN, BRABÉE, *M.* 50, 151, 176. Anissäure kondensiert sich mit Choralhydrat in konz. Schwefelsäure je nach der Reaktionsdauer zu 4-Methoxy-3-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoessäure oder zu 4-Methoxy-3-[ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoessäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1928, 2915). Gibt beim Erhitzen mit Resacetophenon in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid auf 140° 6-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-2.7-diacetylfluoron (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2568) (CHAKRAVARTI, *Am. Soc.* 46, 685). Beim Erhitzen von Resacetophenon mit Natriumanisat und Anissäureanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge entsteht 7-Oxy-4'-methoxy-flavon neben anderen Produkten (ROBINSON, VENKATARAMAN, *Soc.* 1926, 2346).



Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 574. Anissäure hemmt die Keimung verschiedener Samen (SIGMUND, *Bio. Z.* 146, 390). Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Zig.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959; auf Staphylokokken: SA., *Apoth.-Zig.* 48, 670—673; *C.* 1928 II, 271.

Anissäure gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die allmählich in Braun übergeht (LEVIN, *J. Labor. clin. Med.* 11, 813; *C.* 1926 II, 925). Mikrochemischer Nachweis in Form verschiedener Salze: VAN ITALLIE, STEENHAUER, *Pharm. Weekb.* 63, 4; *C.* 1926 I, 2408.

Natriumsalz (H 156; E I 70). Dichte und Viscosität wäBr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 177. —  $Cu(C_8H_7O_2)_2 + 6H_2O$  (vgl. H 156; E I 70). Hellblaue Nadeln. Färbt sich beim Entwässern grün (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 382, 383). —  $AgC_8H_7O_2$  (H 156). 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 0,52 g (E., Fr.). —  $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$  (vgl. H 156). Nadeln. 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 25,25 g wasserfreies Salz (E., Fr.). —  $Sr(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$  (H 156). 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 16,98 g wasserfreies Salz (E., Fr.). —  $Ba(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$  (vgl. H 156). Blättchen. 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 0,75 g wasserfreies Salz (E., Fr., *Helv.* 8, 383). —  $Zn(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$  (vgl. H 156). Nadeln. 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 11,74 g wasserfreies Salz (E., Fr.). —  $Cd(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$  (vgl. H 156). Nadeln. 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 4,02 g wasserfreies Salz (E., Fr.). —  $Pb(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$  (H 156). Blättchen. 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 0,49 g wasserfreies Salz (E., Fr.). —  $UO_2(C_8H_7O_2)_2$ . Grüngelb, mikrokristallin. Zersetzt sich bei 150° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 262). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $Mn(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$  (H 156). 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 14,52 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 383). —  $Co(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$  (H 156). Das wasserfreie Salz ist in der Hitze blauviolett, in der Kälte rotviolett (E., Fr.). 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 9,93 g wasserfreies Salz. —  $Ni(C_8H_7O_2)_2 + 6H_2O$  (vgl. H 156). Hellgrüne Nadeln. Wird erst bei 170° wasserfrei und färbt sich dabei hellgelb (E., Fr.).

4-Äthoxy-benzoessäure  $C_8H_{10}O_3 = C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$  (H 156; E I 70). B. Bei längerem Kochen von 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit Silberoxyd in Wasser (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3149). Beim Erwärmen von  $\omega,\omega,\omega$ -Trichlor-4-äthoxy-acetophenon mit ca. 15%iger Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1766). Bei 2-stdg. Kochen von 4-Äthoxy-benzamid oder 4-Äthoxy-benzonitril mit 60%iger Schwefelsäure (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2845). — Darstellung durch Kochen von 4-Oxy-benzoessäure-äthylester mit Äthyljodid und

alkoh. Kalilauge und Verseifung des entstandenen Äthylesters (vgl. H 156): MONTAGNE, R. 41, 720. — F: 198,5° (korr.) (Mo.). Über ein kristallin-flüssig schmelzendes Gemisch mit 4-Methoxy-zimtsäure vgl. WALTER, B. 58, 2305. — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: BRADFIELD, JONES, Soc. 1928, 1007. Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad bis zur Lösung 3-Nitro-4-äthoxybenzoesäure und geringere Mengen 4-Nitro-phenol und 2,4-Dinitro-phenol (KING, MURCH).

4-[β-Chlor-äthoxy]-benzoesäure  $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Verseifen von 4-[β-Chlor-äthoxy]-benzoylchlorid (S. 100) (Höchster Farbw., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 256°.

4-[β-Jod-äthoxy]-benzoesäure  $C_8H_7O_2I = CH_2I \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzung von 4-[β-Chlor-äthoxy]-benzoesäure mit Jodiden (Höchster Farbw., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 181°.

4-Propyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_{13}O_2 = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 156; E I 70). Schmilzt bei 145,6° zu einer milchigen Flüssigkeit, die bei 156° plötzlich klar wird (BRADFIELD, JONES, Soc. 1929, 2660). — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: B., J., Soc. 1928, 1007.

4-Isopropyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_{13}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 70). B. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von 4-Isopropyloxy-phenylmagnesiumbromid (BRADLEY, ROBINSON, Soc. 1926, 2361). — Tafeln (aus Wasser). F: 161° (B., R.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: BRADFIELD, JONES, Soc. 1928, 1007.

4-Butyloxy-benzoesäure  $C_{11}H_{15}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit 1,1 Mol Butyljodid und 2 Mol 50%iger Kalilauge auf 110°; man verseift etwa entstandenen Ester durch Zusatz von 1 Mol 10%iger Kalilauge und weiteres 1/2 stdg. Kochen (BRADFIELD, JONES, Soc. 1929, 2661). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146,7°; die Schmelze ist bis 160,2° kristallin-flüssig. — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: B., J., Soc. 1928, 1007.

4-Isobutyloxy-benzoesäure  $C_{11}H_{15}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 7-stdg. Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit 1,1 Mol Isobutyljodid, 2 Mol möglichst konz. Kalilauge und etwas Isobutylalkohol; man verseift etwa entstandenen Ester durch Zusatz von 1 Mol 10%iger Kalilauge und weiteres 1-stdg. Kochen (BRADFIELD, JONES, Soc. 1928, 3081). Über Bildung beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol vgl. GELISSEN, HERMANS, B. 58, 768. — Krystalle (aus Eisessig). F: 136,5° (B., J.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: B., J.

4-Allyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_{13}O_2 = CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 70). F: 164° (Höchster Farbw., D.R.P. 423031; *Frdl.* 15, 1608).

4-Phenoxy-benzoesäure, Diphenyläther-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 157). B. Durch Verseifung von 4-Phenoxy-benzonitril (S. 102) mit alkoh. Kalilauge (SUTER, Am. Soc. 51, 2584). — F: 159—161°.

4-[2-Nitro-phenoxy]-benzoesäure, 2'-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4)  $C_{12}H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 157). B. Durch Verseifung des Methylresters (S. 95) (MAYER, KRIGER, B. 55, 1663 Anm. 2). — F: 184°.

4-Benzoyloxy-benzoesäure  $C_{14}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 70). B. Durch Verseifung des Äthylesters (S. 96) mit alkoh. Alkalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 407669; C. 1925 I, 1807; *Frdl.* 14, 1374). — F: 189° (SCHÖNBERG, MALCHOW, B. 55, 3757). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (B. & Co.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: BRADFIELD, JONES, Soc. 1928, 1007. Beim Erhitzen der Säure oder des Natriumsalzes mit Quecksilber(II)-acetat auf 140—160° entsteht Anhydro-[x-hydroxymercuri-(4-benzyloxy-benzoesäure)] (zersetzt sich beim Erhitzen; sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther), die auch bei analoger Behandlung des Äthylesters und nachfolgender Verseifung erhalten wird (B. & Co., D.R.P. 407669, 413835; C. 1925 I, 1807; II, 611; *Frdl.* 14, 1374; 15, 1610). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D.R.P. 413835).

4-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoesäure  $C_{14}H_{11}O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von 4-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] mit Kaliumcarbonat in 50%igem Alkohol (БРОКЕ, СМІТТ, Am. Soc. 51, 1949). — Krystalle (aus Aceton). F: 259° bis 261°. Unlöslich in Aceton und Alkohol.

4-[β-Oxy-äthoxy]-benzoesäure  $C_8H_9O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylresters (S. 96) (Höchster Farbw., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 182°. — Gibt mit Phosphorpentachlorid 4-[β-Chlor-äthoxy]-benzoylchlorid.

4-[β-Oxy-propyloxy]-benzoesäure  $C_{11}H_{13}O_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von β-Chlor-isopropylalkohol auf 4-Oxy-benzoesäure-methylester und anschließende Verseifung (Höchster Farbw., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 150°.

**4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzoesäure, 4'-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 4'-Methoxy-4-methyl-diphenyläther mit 1n-Permanganat-Lösung (HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 309, 310) Durch Oxydation von 4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung oder mit Permanganat in Aceton (H., *Biochem. J.* 20, 308, 311). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 177°.

**4-Acetoxy-benzoesäure**  $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 157; E I 70). Darstellung durch Behandlung von 4-Oxy-benzoesäure mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure: ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1926, 1714; in 1n-Natronlauge: LESSER, GAD, *B.* 59, 233. — F: 191—192° (korr.) (L., G.), 188—190° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238); ist monotrop kristallinisch-flüssig (V.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 853,8 kcal<sub>18</sub>/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874).

**4-Benzoyloxy-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 157; E I 70). F: 226° bis 228° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238).

**4-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Sintert gegen 285°; F: ca. 297° (Zers.) (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Über die Existenz zweier Krystallmodifikationen, die sich durch die Eigenschaften der kristallinisch-flüssigen Schmelzen unterscheiden, vgl. V.

**4-Phenacetoxy-benzoesäure**  $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . F: 161° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238).

**4-Cinnamoyloxy-benzoesäure**  $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . F: 186—190° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238).

**4-Carbomethoxyoxy-benzoesäure**  $C_8H_8O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 157). F: 176° bis 177° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Monotrop kristallin-flüssig.

**4-Carbäthoxyoxy-benzoesäure, Carbäthoxy-p-oxy-benzoesäure, Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-carbonat**  $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 158; E I 71). Zur Bildung aus 4-Oxy-benzoesäure und Chlorameisensäure-äthylester in alkal. Lösung (E I 71) vgl. KING, MURCH, *Soc.* 127, 2648. — F: 154—156° (K., M.), 155° (VOELANDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Monotrop kristallin-flüssig; über das Auftreten von zwei festen Formen vgl. V. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (K., M.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-carbäthoxyoxy-benzoesäure neben wenig Äthyl-[4-nitro-phenyl] carbonat (E II 6, 223) und Äthyl-[2,4-dinitro-phenyl]-carbonat (E II 6, 244) (K., M.).

**4-Carboxy-phenoxyessigsäure, Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure**  $C_8H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 158; E I 71). Zur Bildung aus 4-Oxy-benzoesäure und Chloressigsäure in alkal. Lösung (E I 71) vgl. CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 47, 1160. — F: 280—282°. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure je nach den Bedingungen 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure oder 2,4-Dinitro-phenoxyessigsäure, geringe Mengen 2,6-Dinitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure und etwas 2,4-Dinitro-phenol.

**4-Carboxy-phenoxyacetamid**  $C_8H_9O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben geringeren Mengen O-[4-Oxy-benzoyl]-glykolsäure-amid beim Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit Chloracetamid und 2n-Natronlauge (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Mikrokrystallines Pulver (aus Alkohol). F: 282—282,5°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Methylacetat und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol sowie in verd. Natriumdicarbonat-Lösung. Löst sich in heißer Natronlauge unter Ammoniakentwicklung.

**4-[2-Carboxy-phenoxy]-benzoesäure, Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,4'), Anhydro-o,p'-oxybenzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 4'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2) mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1738). — Krystalle (aus Tetrachloräthan). F: 220°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in siedendem Eisessig, Nitrobenzol, Paraldehyd und Tetrachloräthan. —  $CuCl_2 \cdot H_2O$ . Grüner Niederschlag. Löslich in viel Wasser. —  $Ag_2C_{14}H_{10}O_4$ . Lichtempfindlicher Niederschlag. —  $CaCl_2 \cdot H_2O$ . Grobkörniger Niederschlag. Verwittert an der Luft, verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig. Schwer löslich in Wasser.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(4,4')**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von Di-p-tolyläther mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 40° (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* 1927, 70). — Amorph (aus verd. Ammoniak durch Salzsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 285° (v. SCHICKH, *B.* 69 [1936], 244), bis 300° (TOMITA, *C.* 1937 II, 1195). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Diphenyläther (R., D., B.). —  $Ag_2C_{14}H_{10}O_4$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak (R., D., B.).

**Schwefelsäure-mono-[4-carboxy-phenylester], 4-Carboxy-phenylschwefelsäure**  $C_7H_7O_6S = HO_2S \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 158). Das Dikaliumsalz wird durch Sulfatase (aus Takadiastase) in Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° in 4-Oxy-benzoesäure und Kaliumdisulfat gespalten (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* 161, 493, 501).

b) Derivate der 4-Oxy-benzoessäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe (oder der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

4-Oxy-benzoessäure-methylester  $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 158). F: 127° (PFIFFER, SEYDEL, *Ph. Ch.* [A] 187, 115). Löst sich in Wasser zu 0,4%, in 50%iger Glucose-Lösung zu 0,2%, in Alkohol und Aceton zu 40% und in Äther zu 17% (BJLSMA, *C.* 1929 II, 438). Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Antipyrin (Eutektikum bei 12° und ca. 40 Gew.-% 4-Oxy-benzoessäure-methylester) und mit Pyramidon (Eutektikum bei ca. 32° und 40 Gew.-% 4-Oxy-benzoessäure-methylester): *Ph. S., Ph. Ch.* [A] 187, 116, 123.

Wird beim Erhitzen mit ca. 0,9 Mol Natriummethylat auf 180° nicht verändert; beim Erhitzen mit 0,55 Mol Natriummethylat in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat auf 180° bilden sich geringe Mengen Anissäure-methylester (FALTIS, KLOIBER, *M.* 53/54, 637). Beim Schütteln mit einer Lösung von wenig Kaliumäthylat in Alkohol erfolgt nur geringe Umesterung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit 6-Brom-hempinsäure-dimethylester und Kaliummethylat in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat auf 150—170° 4,5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonsäure-(2,3,4')-trimethylester (Syst. Nr. 1182) (F., ZWERINA, *B.* 62, 1037; F., KL., *M.* 53/54, 636). Bei der analogen Umsetzung mit 6-Jod-hempinsäure-dimethylester bei 180° erhielten FALTIS, KLOIBER (*M.* 53/54, 634) Anissäure-methylester als einziges Reaktionsprodukt.

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 571; vgl. a. BJLSMA, *C.* 1929 II, 438; KASE, *Bio. Z.* 205, 25; K., SEKI, *Bio. Z.* 205, 29. Hemmende Wirkung auf die alkoh. Gärung: SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 285; auf die Entwicklung von Schimmelpilzen, Gärungserregern und Streptokokken: SA., DIETRICH, RÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959; von Staphylokokken: SA., *Apoth.-Ztg.* 43, 670; *C.* 1928 II, 271; *Ar.* 1929, 285, 685. — Findet unter den Bezeichnungen Nipagin und Solbrol Verwendung als Konservierungsmittel (vgl. z. B. SABALITSCHKA, BÖHM, *C.* 1926 II, 1885; B., JEGLINSKI, *C.* 1928 I, 2733; SA., *Z. ang. Ch.* 42, 937; SERGER, *C.* 1929 I, 2484). — Gibt mit Millons Reagens und mit Kaliumquecksilber(II)-nitrit eine rote Färbung; beim Ausschütteln mit Äther wird die Lösung braungelb, der Äther rotviolett (SA., *Z. ang. Ch.* 42, 939, 1040). Löst sich in fettfreien Lebensmitteln nach Extraktion eines wäßr. Auszugs mit Äther + Petroläther, in Fetten und fetten Ölen nach Wasserdampfdestillation und Extraktion des Destillats mit Äther + Petroläther mit Hilfe der Millonschen Reaktion nachweisen und colorimetrisch bestimmen (WEISS, *Z. Unters. Lebensmittel.* 55, 28; *C.* 1928 I, 2218). Nachweis durch Verseifung mit Kalilauge und Identifizierung des abgespaltenen Methanols: W.

Natrinmsalz  $NaC_9H_7O_3$ . Krystallinisch (VORLÄNDER, *B.* 53, 136; vgl. a. SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 684).

4-Methoxy-benzoessäure-methylester, Anissäure-methylester, Methylanisat  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 159; E I 74). F: 49—49,5° (LIFSCHITZ, GIBBS, *B.* 61, 1486 Anm. 68), 48° (RADCLIFFE, BRINDLEY, *C.* 1923 II, 1189). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 400—430° im Antoklaven unter Bildung von Kohlendioxyd, Äthylen, kohligen und harzigen Produkten und geringen Mengen Anisol (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] 39, 665). — Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959; auf Staphylokokken: SA., *Apoth.-Ztg.* 43 [1928], 671; *Ar.* 1929, 285.

4-[β-Brom-äthoxy]-benzoessäure-methylester  $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Phosphoräthoxybromid auf 4-[β-Oxy-äthoxy]-benzoessäure-methylester (Höchster Farb., D. R. P. 412699; *C.* 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 68°.

4-[β-Jod-äthoxy]-benzoessäure-methylester  $C_{10}H_{11}O_3I = CH_2I \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriumjodid auf 4-[β-Brom-äthoxy]-benzoessäure-methylester in Aceton (Höchster Farb., D. R. P. 412699; *C.* 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Suspension von 4-[β-Jod-äthoxy]-benzoessäure in Methanol in der Kälte (Höchster Farb., D. R. P. 412699). — Nadeln (aus Methanol). F: 70°.

4-[β-Chlor-propyloxy]-benzoessäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3Cl = CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Phosphoräthoxychlorid auf 4-[β-Oxy-propyloxy]-benzoessäure und anschließende Behandlung mit Methanol (Höchster Farb., D. R. P. 412699; *C.* 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). —  $Kp_1$ : 140—142°.

4-[β-Jod-propyloxy]-benzoessäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3I = CH_2 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-[β-Chlor-propyloxy]-benzoessäure-methylester mit Natriumjodid in Aceton unter Druck (Höchster Farb., D. R. P. 412699; *C.* 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — Hellgelbes Öl.  $Kp_1$ : 156—159°.

2-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester  $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-benzoessäure-methylester und 2-Brom-1-nitro-benzol (MAYER, KRIEGER, *B.* 55, 1663 Anm. 2). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 88°.

4-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoessäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 179° (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 236).

**4- $[\beta$ -Oxy-äthoxy]-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf 4-Oxy-benzoesäure-methylester in alk. Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 65°.

**4-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Stäbchen. F: 177° (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 236).

**4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Behandlung von 4-Carboxy-phenoxyessigsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 463). — Krystalline Masse. F: 92—92,7°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 10° 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester als Hauptprodukt neben 2,6-Dinitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester, 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 204—205° und 2,4-Dinitro-phenoxyessigsäure-methylester. Gibt beim Erwärmen mit konz. Ammoniak 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid.

**4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit konz. Ammoniak (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 463). Aus 4-Carboxy-phenoxyessigsäure-amid und Dimethylsulfat in Natronlauge (CH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und kaltem Wasser sowie in kalter verdünnter Natronlauge. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Ammoniak ab.

**Diphenyläther-dicarbonensäure-(2,4')-dimethylester**  $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Methanol). F: 72,5° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1738).

**4-Oxy-benzoesäure-äthylester**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 159; E I 72). Ultraviolett-Absorption in alkoh. Lösung: KEPLANKA, MARCHELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 91; C. 1926 II, 335. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Alkohol bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 183, 36. — Gibt beim Erhitzen mit Methylal und Salzsäure unter Druck auf 120—125° ein glasiges Harz (Höchster Farbw., D.R.P. 364044; C. 1923 II, 922; *Frdl.* 14, 1161). Bleibt beim Behandeln mit Keten in Äther unverändert (VAN ALPHEEN, *R.* 44, 840). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 571, 572. Hemmende Wirkung auf die Hefegärung: SABALITSCHKA, *Ar.* 1929, 284; auf die Entwicklung von Staphylokokken: SA., *Apoth.-Ztg.* 43, 671; C. 1928 II, 271; *Ar.* 1929, 285. — Verhalten als Konservierungsmittel: SA., *Z. ang. Ch.* 42, 937. — Zeigt dieselben Farbreaktionen wie der Methylester (s. S. 95) (SA., *Z. ang. Ch.* 42, 937).

**4-Methoxy-benzoesäure-äthylester, Anissäure-äthylester, Äthylanisat**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 159; E I 72). F: 7—8°; Kp: 263°;  $n_D^{20}$ : 1,5245 (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1923 II, 1189). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Lösungen von Kaliumhydroxyd in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867; durch ca. 0,025 n-wässrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 20; *Ar.* 1929, 543. — Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 43, 671; C. 1928 II, 271.

**4-Äthoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 159). Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 43, 670; C. 1928 II, 271.

**4-Isopropoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl. Kp: 279—280° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2361). — Liefert bei der Kondensation mit Acetophenon in Gegenwart von Natrium nur geringe Mengen 4-Isopropoxy- $\omega$ -benzoyl-acetophenon.

**4-Benzoyloxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 49° (BAYER & Co., D.R.P. 413835; C. 1925 II, 611; *Frdl.* 15, 1610). — Mercuration s. bei 4-Benzoyloxy-benzoesäure, S. 93.

**4-Acetoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Oxy-benzoesäure-äthylester und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). — F: 34° (V., W.; V., SELKE, *Ph. Ch.* 129, 458), 35° (V., *Ph. Ch.* 105, 240). Kp: 285—289°; Kp<sub>16</sub>: 168° (V., W.).  $D_{20}^{25}$ : 1,144 (unterkühlt) (V., W., *Ph. Ch.* 118, 14). Viscosität bei 20°: V., W. Optisches Verhalten der Krystalle: V., S. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 14; *Phys. Z.* 25, 571; C. 1925 I, 617.

**4-Butyryloxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{13}H_{18}O_4 = C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Oxy-benzoesäure-äthylester und Butyrylchlorid (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 17). — Kp<sub>15</sub>: 187°;  $D_{15}^{20}$ : 1,094 (V., W., *Ph. Ch.* 118, 14, 17). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 14; *Phys. Z.* 25, 571; C. 1925 I, 617.

**Diphenyläther-dicarbonensäure-(2,4')-diäthylester**  $C_{18}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Schwach gelbliches Öl. Kp<sub>15</sub>: 229° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1738).

**4-Oxy-benzoensäure-propylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  (H 160).  $D_{10}^{20}$ : 1,0630;  $n_D^{100}$ : 1,5050;  $n_{D,50}^{100}$ : 1,5105;  $n_D^{100}$ : 1,5246 (v. AUWERS, HEIMKE, B. 61, 1034). Verteilung zwischen Äther und Wasser: BAYO, Ar. 1929, 673. Adsorption aus wäßr. Lösung an Kohle: B., Ar. 1929, 673. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 571, 572. Hemmende Wirkung auf die alkoh. Gärung: SABALITSCHKA, Ar. 1929, 285; BAYO, Ar. 1929, 669; auf die Entwicklung von Bact. coli und Bact. proteus: B., Ar. 1929, 671; auf die Entwicklung von Staphylokokken: SA., Apoth.-Ztg. 43, 670; C. 1928 II, 271. Über Anwendung als Konservierungsmittel (Nipasol) vgl. SA., Z. ang. Ch. 42, 937; BAYO, Ar. 1929, 669; SERGER, C. 1929 I, 2484. — Zeigt dieselben Farb-reaktionen wie der Methyl ester (S. 95) (SA., Z. ang. Ch. 42, 939).

Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (SABALITSCHKA, Ar. 1929, 288). Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: BAYO, Ar. 1929, 672. Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Äther gehen erhebliche Mengen Ester in den Äther über (B.). Adsorption aus wäßr. Lösung an Kohle: B., Ar. 1929, 674.

**Anissäure-propylester, Propylanisat**  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{45}$ : 176° (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1923 II, 1189).  $n_D^{15}$ : 1,5149 (R., Ba.).  $D_{10}^{100}$ : 1,0054;  $n_D^{100}$ : 1,4799;  $n_{D,50}^{100}$ : 1,4845;  $n_D^{100}$ : 1,4969 (v. AUWERS, HEIMKE, B. 61, 1034).

**4-Oxy-benzoensäure- $[\beta,\beta'$ -dichlor-isopropylester]**  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$  (vgl. H 160). Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, Apoth.-Ztg. 43, 671; C. 1928 II, 271.

**Anissäure-butylester**  $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ .  $Kp_{40}$ : 183° (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1923 II, 1189).  $D_{14}^{15}$ : 1,054.  $n_D^{15}$ : 1,5141.

**Anissäure-isobutylester**  $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{46}$ : 170° (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1923 II, 1189).  $D_{16}^{15}$ : 1,052.  $n_D^{15}$ : 1,5072.

**Anissäure-isoamylester**  $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ .  $Kp_{30}$ : 188° (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1923 II, 1189).  $D_{16}^{15}$ : 1,040.  $n_D^{15}$ : 1,5091.

**Anissäure-[1-octyl-(2)-ester], Anisat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols**  $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2)_5 \cdot CH_3$ . B. Aus Anisoylchlorid und 1-Octanol-(2) in Pyridin (RULE, NUMBERS, Soc. 1926, 2121). — Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 189°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9940;  $D_{15}^{20}$ : 0,9807;  $D_{15}^{20}$ : 0,9677;  $D_{15}^{20}$ : 0,9488.  $[\alpha]_D^{20}$ : —42,88°;  $[\alpha]_{578,1}^{20}$ : —44,90°;  $[\alpha]_{589,1}^{20}$ : —51,38°;  $[\alpha]_{594,6}^{20}$ : —92,07° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei Temperaturen bis 90°: R., N.

**4-Oxy-benzoensäure-allylester**  $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Aus 4-Oxy-benzoensäure und Allylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 423031; *Frdl.* 15, 1610). — Krystalle (aus Benzol). F: 105° (Höchster Farbw.). — Wirkung auf Staphylokokken und auf die alkoh. Gärung: SABALITSCHKA, Apoth.-Ztg. 43, 671; C. 1928 II, 271; Ar. 1929, 285.

**4-[ $\beta$ -Diäthylamino-äthoxy]-benzoensäure-allylester**  $C_{14}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Aus 4-Oxy-benzoensäure-allylester und Diäthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 423031; *Frdl.* 15, 1610). —  $Kp_{10}$ : 210°. — Die wäßr. Lösung des Tartrats gibt mit Quecksilber(II)-acetat eine in Wasser lösliche Quecksilberverbindung. — Hydrochlorid. F: 86°.

**4-Oxy-benzoensäure-1-menthylester**  $C_{17}H_{24}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ . B. In geringer Menge durch 24-stdg. Erhitzen von rohem, aus der Säure und Thionylchlorid erhaltenem 4-Oxy-benzoylchlorid mit 1-Menthol und Pyridin auf 120° (RULE, MAC GILLIVRAY, Soc. 1929, 406). — Hellgelbes, zu einer glasigen Masse erstarrendes Öl.  $Kp_{0,1}$ : 178°.  $[M]_{589,1}^{20}$ : —250° (Alkohol; c = 5), —241° (Natriumäthylat-Lösung; c = 5), —219° (Piperidin; c = 4,2) (R., Mc G., Soc. 1929, 408).

**Anissäure-phenylester, Phenylanisat**  $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 161). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 4,4'-Dioxy-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, A. 460, 89).

**Anissäure-[2-nitro-phenylester]**  $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf Anissäure und 2-Nitro-phenol in Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (BARNETT, NIXON, Chem. N. 129, 190; C. 1924 II, 2152). — Nadeln. F: 96°.

**Anissäure-[4-nitro-phenylester]**  $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, NIXON, Chem. N. 129, 190; C. 1924 II, 2152). — Nadeln. F: 106°.

**4-Oxy-benzoensäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{15}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Die E I 73 unter dieser Formel beschriebene Verbindung von LYMAN, REID (*Am. Soc.* 39, 704) ist als 4-[4-Nitro-benzyloxy]-benzoensäure-[4-nitro-benzylester] (S. 98) erkannt worden (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — B. 4-Oxy-benzoensäure-[4-nitro-benzylester] entsteht bei allmählichem Zusatz von ca. 1,25 Mol 4-Nitro-benzylbromid zu einer siedenden Lösung von 1 Mol Natrium-



4-oxy-benzoat in wäbr. Aceton (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 180—182°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol.

4-[ $\beta$ -Chlor-äthoxy]-benzoesäure-benzylester  $C_{16}H_{15}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-[ $\beta$ -Chlor-äthoxy]-benzoylchlorid und Benzylalkohol (Höchster Farb., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — F: 62°.

4-[ $\beta$ -Jod-äthoxy]-benzoesäure-benzylester  $C_{16}H_{15}O_2I = CH_2I \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-[ $\beta$ -Chlor-äthoxy]-benzoesäure-benzylester mit Natriumjodid in Aceton (Höchster Farb., D.R.P. 412699; C. 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (Höchster Farb.). — Über therapeutische Anwendung (Desencin) vgl. WOBBE, *Ar.* 1925, 472; WEISS, *Z. ang. Ch.* 40, 400; H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 573.

4-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester]  $C_{21}H_{18}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Diese Konstitution kommt der E I 73 als 4-Oxy-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] beschriebenen Verbindung zu (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — B. Beim Kochen von 1 Mol 4-Oxy-benzoesäure und 2 Mol Natriumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit etwas mehr als 2 Mol 4-Nitro-benzylbromid in wäbr. Aceton (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1948). — Krystalle. F: 196—197°. Unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

Anilsäure-[ $\gamma$ -phenyl-propylester]  $C_{17}H_{15}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$ .  $Kp_{25}$ : 256° (RADCLIFFE, BRINDLEY, C. 1928 II, 1189).  $D_{16}^{20}$ : 1,111.  $n_D^{20}$ : 1,5623.

$\alpha$ -Amyrin-anisat  $C_{30}H_{50}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{40}$ . B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Amyrin (E II 6, 568) mit Anisoylchlorid und Pyridin in Benzol (DISCHENDORFFER, M. 46, 403). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 193°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +102° (Benzol; p = 3). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Essigester, schwerer in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Methanol. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. Schmelzdiagramm des Systems mit  $\beta$ -Amyrin-anisat: D., M. 46, 401, 408. Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in Chloroform eine schwache rote Färbung.

$\beta$ -Amyrin-anisat  $C_{30}H_{50}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{40}$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (DISCHENDORFFER, M. 46, 404). — Tafeln (aus Aceton oder Eisessig), Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Wahrscheinlich monoklin (MACHATSCHKI). F: 250°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +98° (Benzol; p = 6). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Essigester, schwer in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Methanol. Schmelzdiagramm des Systems mit  $\alpha$ -Amyrin-anisat: D., M. 46, 401, 408. — Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in Chloroform eine bläulich rote Färbung.

Äthylenglykol-bis-[4-anisoyloxy-phenyläther], Dianisoyläthylenbishydrochinon  $C_{30}H_{28}O_8 = [CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2]_2$ . Ist zwischen 169° und 240° enantiotrop kristallinisch-flüssig (WALTER, B. 58, 2306; VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* 129, 461). Über kristallin-flüssige Gemische mit Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther], Äthylenglykol-bis-[4-benzoyloxy-phenyläther] und Äthylenglykol-bis-[4-carbäthoxyoxy-phenyläther] vgl. W.

Betulin-dianisat  $C_{44}H_{52}O_8 = (CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2 \cdot C_{30}H_{40}$ . B. Beim Kochen von Betulin (E II 6, 937) mit überschüssigem Anisoylchlorid und Pyridin in Benzol (DISCHENDORFFER, GRILLMAYER, M. 47, 243). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192—193° (unkorr.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +49,1° (Chloroform; p = 2,5). Löslich in kaltem Benzol und Pyridin und in siedendem Eisessig und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener, in Dunkelrot übergehender Farbe. Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in Chloroform eine dunkelrote Färbung.

Anilsäure-[4-brom-phenacyl-ester], [4-Brom-phenacyl]-anisat  $C_{16}H_{13}O_2Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . B. Beim Kochen von 4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon mit Natrium-anisat in starkem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1048). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Löst sich in 68 Tln. heißem und in 625 Tln. kaltem Alkohol.

$\omega$ -Chlor-6-anisoyloxy-3-methyl-acetophenon, 2-Chloracetyl-p-kresol-anisat  $C_{17}H_{15}O_2Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (E I 74). Liefert bei 6-stdg. Kochen mit Anilin in Xylol oder Xylol + Toluol wenig 3-Anilino-4'-methoxy-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2536) (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 351). Bei der analogen Umsetzung mit p-Anisidin erhält man bei 4-stdg. Kochen in Xylol geringe Mengen 3-p-Anisidino-4'-methoxy-6-methyl-flavon, bei kürzerem Erhitzen Anissäure-p-anisidid und  $\omega$ -[Anisoyl-p-anisidino]-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Syst. Nr. 1877).

$\alpha$ -Brom-6-anisoyloxy-3-methyl-propiofenon, 2-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-p-kresol-anisat  $C_{18}H_{17}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen von nicht näher beschriebenen 2-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-p-kresol mit Anissäure auf 160° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 356). — Prismen (aus Methanol). F: 86,5—87,5°.

$\omega$ -Chlor-4-methoxy-2-anisoyloxy-acetophenon  $C_{17}H_{15}O_2Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon (E I 8, 615) und



Anisoylchlorid bei 140° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 356). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 152,5—153°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Benzol.

$\omega$ -Chlor-5-methoxy-2-anisoyloxy-acetophenon  $C_{17}H_{14}O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon (E I 8, 617) und Anisoylchlorid bei ca. 145° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 353—354). — Nadeln (aus Methanol oder Benzol). F: 109,5—110,5°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Benzol.

1,5-Dianisoyloxy-anthrachinon  $C_{20}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . F: 299° (korr.; unter Braunfärbung) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 243 Anm.).

O-[4-Oxy-benzoyl]-glykolsäureamid  $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. In geringer Menge neben 4-Carboxy-phenoxyacetamid bei der Einw. von Chloracetamid auf 4-Oxybenzoesäure in siedender verdünnter Natronlauge (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Tafeln (aus Wasser). F: 257—258°. Unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung, löslich in kalter verdünnter Natronlauge; entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak.

4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [4-Oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]  $C_{14}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 162; E I 75). Schmilzt unter Zersetzung bei 258° bis 266° (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Über Eigenschaften der Schmelze vgl. V.

[4-Methoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure], 4-Anisoyloxy-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . F: 223°; die Schmelze ist bis 272° enantiotrop kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238).

4-Anisoyloxy-benzoesäure-cyclohexylester  $C_{21}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . F: 128,5° (WALTER, *B.* 58, 2306). Über ein kristallin-flüssiges Gemisch mit 4-Anisoyloxybenzoesäure-phenylester vgl. W.

4-Anisoyloxy-benzoesäure-phenylester  $C_{21}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . F: 152°; die Schmelze ist bis 156° kristallin-flüssig (WALTER, *B.* 58, 2306). Über ein kristallin-flüssiges Gemisch mit 4-Anisoyloxy-benzoesäure-cyclohexylester vgl. W.

4-Acetoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]  $C_{16}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 162; E I 75). F: ca. 228°; die Schmelze ist bis zur oberhalb 250° beginnenden Zersetzung enantiotrop kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Über das Auftreten von zwei festen Formen vgl. V.

[4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]-äthylester  $C_{18}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] und Alkohol (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95° (A.); ein Präparat unbekannter Herkunft schmolz bei 115° (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 240).

4-Carbomethoxyoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenylester], [4-Carbomethoxyoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]  $C_{18}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 162). F: ca. 218°; die Schmelze ist enantiotrop kristallin-flüssig und zersetzt sich bei höherem Erhitzen (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Über das Auftreten von zwei kristallin-festen Formen vgl. V.

[4-Oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure], Di-[4-oxy-benzoyl]-4-oxy-benzoesäure  $C_8H_6O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 162; E I 76). Sintert gegen 268°; F: ca. 283° (Zers.) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238). Über Eigenschaften der Schmelze vgl. V.

Acetyl-di-[4-oxy-benzoyl]-4-oxy-benzoesäure  $C_{22}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 163; E I 76). F: ca. 248° bei raschem Erhitzen; die Schmelze ist enantiotrop kristallin-flüssig und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 235, 238).

Acetyl-di-[4-oxy-benzoyl]-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_{24}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 142°; die Schmelze ist bis 282° enantiotrop kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 240).

Acetyl-tri-[4-oxy-benzoyl]-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_{26}H_{24}O_{10} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: ca. 187°; die Schmelze ist bis zur sehr hoch liegenden Zersetzung enantiotrop kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 240).

Carbäthoxy-tri-[4-oxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]  $C_{31}H_{22}O_{11} = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot [C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 76). F: ca. 215° (Zers.)<sup>1)</sup>; die Schmelze ist enantiotrop kristallin-flüssig und wird bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung isotrop (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 238).

[4-Methoxy-benzoesäure]-anhydrid, Anissäure-anhydrid  $C_{10}H_8O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$  (H 163; E I 76). B. Entsteht aus Anissäure bei 20—24-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1980; RO., VENKATARAMAN, *Soc.* 1926, 2346 Anm.), bei der Umsetzung mit Anisoylchlorid und Pyridin in Benzol (RO., V.) und beim Behandeln mit Thionylchlorid und Pyridin in Äther bei 0° (HMAP, RO., *Soc.* 1929, 69). — F: 98—99° (RO., SH.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULB, PATERSON, *Soc.* 125, 2162.

<sup>1)</sup> Vgl. dagegen die abweichende Angabe im Ergw. I.

[4-Äthoxy-benzoesäure]-anhydrid  $C_{14}H_{18}O_5 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ . *B.* Beim Kochen von 4-Äthoxy-benzoesäure mit Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 433). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 109°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Benzol und Chloroform.

Trimethyl- $[\beta$ -anisoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Anisoylcholin  $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1139.

4-Allyloxy-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester]  $C_{16}H_{22}O_3N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Diäthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin auf 4-Allyloxy-benzoesäure in Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 423 031; *Frdl.* 15, 1610). — Öl.  $K_{P_{15}}$ : 220°. — Die wäsr. Lösung des Tartrats gibt mit Quecksilber(II)-acetat eine in Wasser lösliche Quecksilberverbindung. — Hydrochlorid. *F.*: 193°.

4-Oxy-benzoylchlorid  $C_7H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 77). Läßt sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 38).

4-Methoxy-benzoylchlorid, Anisoylchlorid  $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (H 163; E I 77). *B.* Beim Kochen von Natriumanisat mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). — Darstellung durch Kochen von Anissäure mit Thionylchlorid: MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635; BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 377 Anm. 2; E. BERGMANN, HERVEY, *B.* 62, 916. —  $K_{P_{15}}$ : 137° (BE., HO.);  $K_{P_{14}}$ : 140—141° (E. BE., HE.);  $K_{P_{12}}$ : 136° (M., ST.). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol Anisaldehyd (ROSENMUND, ZETTSCHNE, *B.* 56, 1483). Gibt mit Hydrodisulfid oder Hydrotrisulfid oder einem Gemisch von Wasserstoffpersulfiden in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid unter Kühlung mit Eis Dianisoyldisulfid (BLOCH, M. BERGMANN, *B.* 58, 973). Eine Lösung in wenig trockenem Äther liefert mit verdünnter alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung unter Kühlung 4-Methoxy-thiobenzoesäure (BL., M. BE.). Anisoylchlorid liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid (vgl. H 163) in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Oxy-benzophenon, geringe Mengen 4-Methoxy-benzophenon und sehr unangenehm riechende, in Alkalien unlösliche schwefelhaltige Produkte (MONTAGNE, *R.* 40, 247; vgl. PETERSON, *Am.* 46 [1911], 335; *C.* 1911 II, 1928). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 180, 665.

4- $[\beta$ -Chlor-äthoxy]-benzoylchlorid  $C_8H_7O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Beim Behandeln von 4- $[\beta$ -Oxy-äthoxy]-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 412 699; *C.* 1925 II, 613; *Frdl.* 15, 1724). — *F.*: 42°.  $K_{P_{10}}$ : 180°.

4-Acetoxy-benzoylchlorid  $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 77). *B.* Durch Kochen von 4-Acetoxy-benzoesäure mit überschüssigem Thionylchlorid (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1926, 1715). —  $K_{P_{20}}$ : 157° (R., R.);  $K_{P_{15}}$ : 150—152° (korr.) (JOSEPHSON, *A.* 467, 291).

Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,4')-dichlorid  $C_{18}H_{15}O_3Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Aus Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,4') und Phosphorpentachlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1738). — Nadeln (aus Tetrachloräthan). *F.*: 165°.

[4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoylchlorid]  $C_{13}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Beim Behandeln von [4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure] mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 40). — Blättchen (aus Ligroin). *F.*: 114—115°.

4-Methoxy-benzoylbromid, Anisoylbromid  $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COBr$ . *B.* Beim Kochen von Natriumanisat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609). —  $K_{P_{17}}$ : 183—186°.

4-Oxy-benzamid  $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 164). *B.* Aus 4-Oxy-benzoylchlorid und Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 38). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes 4-Oxy-benzamid bei 190° entsteht 4,4'-Dioxy-dibenzamid.

4,4'-Dioxy-dibenzamid  $C_{14}H_{11}O_4N = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: ca. 215° (unter Braunfärbung) (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 38). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Löst sich unverändert in wäsr. Ammoniak. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid schwach braun gefärbt.

4-Methoxy-benzamid, Anisamid  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 164). *F.*: 164° (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 492). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäsrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° und hoher Stromdichte an einer besonders präparierten Bleikathode 4-Methoxy-benzylamin und geringere Mengen 4-Methoxy-benzylalkohol (KINDLER, *Ar.* 1927, 401). Gibt beim Erhitzen mit Phosgen in neutralen Lösungsmitteln im Rohr auf ca. 90° 4-Methoxy-benzonitril (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 235).

**Anissäure-methylamid, N-Methyl-anisamid**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Schütteln von Anisoylchlorid mit 33%iger Methylamin-Lösung und verd. Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2416). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 116°.

**Anissäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-anisamid**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$  (E I 78). *B.* Aus Anisoylchlorid und Dimethylamin in Benzol (KINDLER, *Ar.* 1927, 403). *Kp.*<sub>16</sub>: 196°. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wässrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 40° und hoher Stromdichte an einer besonders präparierten Bleikathode Dimethyl-[4-methoxy-benzyl]-amin.

**Anissäure-methylacetylamid, N-Methyl-N-acetyl-anisamid**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von N-Methyl-anisamid mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2416). Beim Erwärmen von Anisaldoxim-N-methyläther (E II 8, 68) mit Acetanhydrid (B., D.). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 50°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Anissäure.

**N-Anisoyl-harnstoff**  $C_9H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Anisoylchlorid und Harnstoff in Benzol (KAUFMANN, *Ar.* 1927, 236). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 215°.

**Anisoyl-l(-)-asparagin**  $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln von l(-)-Asparagin in Natronlauge mit Anisoylchlorid in Äther (BERLINGOZZI, *G.* 57, 817). — Schuppen. *F.*: 190—191°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +15,1° (Kaliumsalz in Wasser;  $p = 4$ ).

**4-Äthoxy-benzamid**  $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 167). *B.* Neben 4-Äthoxybenzoesäure bei  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 4-Äthoxy-benzonitril mit 60%iger Schwefelsäure (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2645).

**4-Acetoxy-benzamid**  $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Acetoxy-benzoylchlorid und Ammoniak in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 39). Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzamid mit Acetanhydrid (A.). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 179,5°.

**4,4'-Diacetoxy-dibenzamid**  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ . *B.* Beim Erwärmen von 4,4'-Dioxy-dibenzamid mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 90° (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 40). — Kristalle (aus Eisessig). Sintert bei 165°. *F.*: 174°.

**4-Aminofornyl-phenoxyacetamid, Diamid der 4-Carboxy-phenoxyessigsäure**  $C_9H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid (S. 96) mit konzentriertem wässrigem Ammoniak im Rohr auf 60—75° (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 261—264,5°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge; löst sich in der Wärme unter Ammoniakabspaltung.

**Diphenyläther-dicarbonsäure-(2,4')-diamid**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Methanol). *F.*: 238° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* 58, 1738). Löslich in Tetrachloräthan und Nitrobenzol.

**4-[4-Acetoxy-benzoyloxy]-benzamid**  $C_{16}H_{14}O_4N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-[4-Acetoxy-benzoyloxy]-benzoylchlorid und Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 40). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 201—202°.

**4-Oxy-benzonitril, 4-Cyan-phenol**  $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 167; E I 78). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Äthoxy-benzonitril bei der Umsetzung von Phenol mit Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 267). Bei kurzem Erhitzen von 4-Oxy-benzaldoxim-O-[2,4-dinitrophenyläther] mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (BRADY, TRUSZKOWSKI, *Soc.* 125, 1093). — Beim Behandeln eines Gemisches aus 4-Oxy-benzonitril und Cyclohexanon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin entsteht Cyclohexyl-[4-oxy-benzyl]-amin (SKITA, KEIL, *M.* 53/54, 761).

**4-Methoxy-benzonitril, Anissäurenitril, 4-Cyan-anisol**  $C_8H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 168; E I 78). *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-benzamid mit Phosgen in neutralen Lösungsmitteln im Rohr auf ca. 90° (KAUFMANN, *Ar.* 265, 235). Beim Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anisaldoxim mit wässrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung, neben dem Kaliumsalz des Anisaldoxims (PASSERINI, *G.* 56, 124). Beim Behandeln von  $\beta$ -Anisaldoxim mit Chlorameisensäure-äthylester in kalter 2 n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 123, 1198). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 n-Natronlauge auf das  $\alpha$ -Naphthylcarbamidsäure-Derivat des  $\alpha$ -Anisaldoxims auf dem Wasserbad (B., RIDGE, *Soc.* 123, 2172). Aus diazotiertem p-Anisidin durch Einw. von Nickel(II)-cyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* 183, 422). — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: KINDLER, *A.* 450, 12. Bei der Hydrierung eines Gemisches aus Anissäurenitril und Cyclohexanon in Gegenwart von kolloidalem Platin bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck erhält man Cyclohexyl-[4-methoxy-benzyl]-amin und 4,4'-Dimethoxydibenzylamin (SKITA, KEIL, *M.* 53/54, 761).

**4-Äthoxy-benzonitril, 4-Cyan-phenetol**  $C_9H_9ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 168). *B.* Neben wenig 4-Oxy-benzonitril bei der Einw. von Bromcyan auf Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.*

8, 266). — Krystalle (aus Ligroin). F: 61—62° (K., R., Z.). — Liefert bei 1-stdg. Kochen mit 75%iger Schwefelsäure Phenol-sulfonsäure-(4), bei 1/2-stdg. Kochen mit 60%iger Schwefelsäure 4-Äthoxy-benzamid und 4-Äthoxy-benzoesäure (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2645).

4-Phenoxy-benzonitril, 4-Cyan-diphenyläther  $C_{13}H_9ON = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-diphenyläther mit Natriumkupfer(I)-cyanid (SUTER, *Am. Soc.* 51, 2584). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47°.

4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzonitril, 4'-Methoxy-4-cyan-diphenyläther  $C_{14}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzaloxim in kaltem Äther (HARRINGTON, *Biochem. J.* 20, 308). — Tafeln (aus Alkohol). F: 107,5°.

4-Methoxy-benzamidin, Anisamidin  $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  (H 168; E I 78). Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit *ms*-Äthoxymethylen-acetylaceton und Natriumäthylat-Lösung 4-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-5-acetyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3635) (MITTER, PALIT, *J. indian chem. Soc.* 2, 67; C. 1926 I, 118); reagiert analog mit  $\alpha$ -Äthoxymethylen-acetessigester (M., P., *J. indian chem. Soc.* 2, 66). Beim Erhitzen von salzsauerm Anisamidin mit Äthoxymethylen-malonester und Natriumäthylat-Lösung entsteht 2-[4-Methoxy-phenyl]-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3702); analog verläuft die Umsetzung mit Äthoxymethylen-cyanessigester (M., P., *J. indian chem. Soc.* 2, 63).

N-Jod-4-methoxy-benzamidin, Anisjodamidin  $C_8H_9ON_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NHI$  bzw. desmotope Form. B. Durch Einw. von Jod in Natronlauge auf Anisamidin (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 139). — F: 117° (Zers.).

4-Methoxy-benzhydroximsäurechlorid, Anishydroximsäurechlorid  $C_8H_9O_2NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anisaloxim mit Nitrosylchlorid in absol. Äther unter starker Kühlung (RHEINOLDT, *A.* 451, 167; WEYGAND, BAUER, *A.* 459, 143; KINNEY, Mitarb., *Am. Soc.* 55 [1933], 3423). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 89—90° (W., B.; K., Mitarb.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt (RH.; W., B.). — Liefert bei der Einw. von Phenylacetylen-natrium in absol. Äther 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (Syst. Nr. 4227) (W., B.).

4-Methoxy-benzamidoxim, Anisamidoxim  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotope Form (H 172). Gibt mit Jod in Gegenwart von Natriumdicarbonat- oder Natriumcarbonat-Lösung kristallisierte jodhaltige Produkte wechselnder Zusammensetzung, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge langsam in Anissäure-nitril übergehen (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 110).

Anisyliden-[ $\alpha$ -chlor-anisyliden]-hydrazin, Anisal-anishydrazidchlorid  $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Gibt mit Natriumazid in siedendem Alkohol 1-Anisylidenamino-5-[4-methoxy-phenyl]-tetrazol; in siedender methylalkoholischer Lösung bildet sich daneben auch Anisyliden-[ $\alpha$ -azido-anisyliden]-hydrazin (s. u.) (STOLLÉ, NETZ, *B.* 55, 1297, 1300).

Anisyliden-[ $\alpha$ -azido-anisyliden]-hydrazin, Anisal-anishydrazidazid  $C_{15}H_{15}O_2N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(N_2):N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther). F: 113° (Zers.); verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Spatel (STOLLÉ, NETZ, *B.* 55, 1300). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. [FRÖLICH]

#### Substitutionsprodukte der 4-Oxy-benzoesäure.

2-Fluor-4-methoxy-benzoesäure, 2-Fluor-anissäure  $C_8H_7O_2F$ , Formel I. B. Durch Oxydation von 2-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd mit alkalischer Permanganat-Lösung (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1929, 1639). — Nadeln (aus Wasser). F: 192°.

2-Chlor-4-oxy-benzoesäure  $C_8H_7O_2Cl$ , Formel II. B. Beim Kochen von 2-Chlor-4-methoxy-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927 1742). — Nadeln (aus Wasser). F: 159°.

3-Chlor-4-oxy-benzoesäure  $C_8H_7O_2Cl$ , Formel III (H 175). B. Aus 4-Oxy-benzoesäure durch Chlorieren mit rauchender Salzsäure und verdünntem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1364). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 4-oxy-benzoesauerm Natrium in Sodälösung (TISOETSCHENKO, *Ж.* 60, 162; C. 1928 II, 767). — Krystalle (aus Wasser). F: 164° (L., P.). — Gibt beim Erhitzen 2-Chlor-phenol (T.). — Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth. Ztg.* 43, 671; C. 1928 II, 271; A. 1929, 685.

3-Chlor-4-allyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_9O_2Cl = CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . F: 157° (Höchster Farb., D.R.P. 423031; C. 1926 I, 1715; *Frdl.* 15, 1609).

3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_8H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 176). Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABALITSCHKA, DISTRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; C. 1926 II, 1959. Bactericide Wirkung: S., *Apoth. Ztg.* 43, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-äthylester**  $C_9H_9O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 176). Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-propylester**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-isopropylester**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-butylester**  $C_{11}H_{13}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

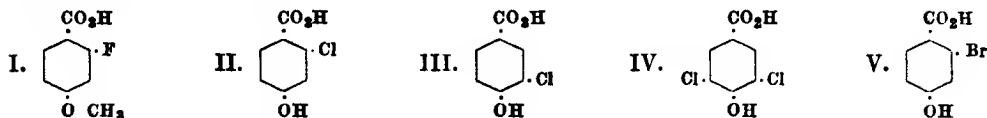
**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-isoamylester**  $C_{12}H_{15}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-allylester**  $C_{10}H_9O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-benzylester**  $C_{14}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**Glycerin- $\alpha$ -[3-chlor-4-oxy-benzoat]**  $C_{10}H_{11}O_5Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Bactericide Wirkung: SABALITSCHKA, *Apoth.-Ztg.* 48, 671; C. 1928 II, 271.

**3,5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_2Cl_2$ , Formel IV (H 176; E I 78). B. Durch Chlorieren von 4-Oxy-benzoesäure mit rauchender Salzsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1365). Zur Bildung aus 3,5-Dichlor-anissäure und konz. Jodwasserstoffsäure (H 177) vgl. DURRANS, *Soc.* 128, 1426. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 265° (korr.) (D.), 265° (L., P.).



**3,5-Dichlor-4-methoxy-benzoesäure, 3,5-Dichlor-anissäure**  $C_7H_5O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$  (H 177). B. Bei der Oxydation von 3,5-Dichlor-anisaldehyd mit Chromsäure (DURRANS, *Soc.* 128, 1426). Durch Chlorierung von Anissäure in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* 1927, 2868). Durch Einw. von 10%iger Salzsäure auf [3,5-Dichlor-4-methoxy-benzoesäure]-anilid bei 140° (Bl., J., So.). — F: 202—202,5° (D.), 202° (Bl., J., So.).

**3,5-Dichlor-4-[4-methoxy-phenoxy]-benzonnitril, 2,6-Dichlor-4'-methoxy-4-cyan-diphenyl-äther**  $C_{14}H_9O_3NCl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CN$ . B. Durch Diazotierung von 2,6'-Dichlor-4-methoxy-4'-amino-diphenyläther mit Isoamylnitrit in Eisessig und nachfolgende Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung (SCHUEGRAF, *Helv.* 12, 412). — F: 97°.

**2-Brom-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_2Br$ , Formel V. B. Durch Reduktion von 3-Brom-4-nitrophenol, Überführung des nicht näher beschriebenen 3-Brom-4-amino-phenols in 3-Brom-4-cyan-phenol und Verseifung durch Schwefelsäure (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 3042). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Gibt mit Eisenchlorid eine schwach rosa Färbung.

**2-Brom-4-methoxy-benzoesäure, 2-Brom-anissäure**  $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2-Brom-4-methoxy-toluol (GRAFFITH, HOPE, *Soc.* 127, 993) oder von 2-Brom-4-methoxy-benzaldehyd (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1741, 3042) mit alkal. Permanganat-Lösung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (Gr., HOPE; Hon., J.).

**3-Brom-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_2Br$ , Formel VI auf S. 104 (H 177; E I 79). B. Beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure mit der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure und verd. Wasserstoffperoxyd (LEULIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1368) oder mit Brom in Eisessig (CAVILL, *J. Soc. chem. Ind.* 64 [1945], 212). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser) (L., P.), Nadeln (aus verd. Essigsäure) (C.). F: 177° (L., P.), 184° (C.)<sup>1)</sup>.

**3-Brom-4-methoxy-benzoesäure, 3-Brom-anissäure**  $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$  (H 177). B. Beim Behandeln von Anissäure mit 0,1 n- unterbromiger Säure (BILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] 33, 1475). Durch Hydrolyse von [3-Brom-4-methoxy-benzoesäure]-anilid mit 10%iger Salzsäure bei 140° (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* 1927, 2868). — *Darst.* Man versetzt eine Suspension von 14,55 g Anissäure in 100 cm<sup>3</sup> Wasser bei 50—55° im Lauf von 2 Stdn. mit 17,5 g Brom, löst das von der Flüssigkeit getrennte Reaktionsprodukt in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol und versetzt mit dem gleichen Volumen siedendem Wasser; beim Abkühlen scheiden sich 17 g 3-Brom-anissäure aus (SPÄTE, PIEL, *B.* 62, 2259). — Krystalle (aus Toluol). F: 218° (Br., Rr.; BOFFROSS, *Ph. Ch.* 102, 45). Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei 25°: Bo. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $7,2 \times 10^{-5}$  (ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen) (Bo.). EMK von

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die abweichenden Schmelzpunkte im Hauptwerk.

3-Brom-anissäure und deren Silbersalz enthaltenden Ketten bei 25°: Bo., *Ph. Ch.* 102, 52. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° o-Brom-phenol (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2259).

3-Brom-4-allyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_{10}O_2Br = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf 3-Brom-4-oxy-benzoesäure-methylester in Natriummethylat-Lösung und folgendem Verseifen (Höchster Farb., D.R.P. 423 031; *C.* 1926 I, 1715; *Frdl.* 15, 1609). — Nadeln (aus Aceton). *F:* 179°. — Gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol ein bei 185° schmelzendes Produkt.

3-Brom-4-methoxy-benzonitril, 3-Brom-anissäure-nitril  $C_8H_5ONBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 3-Brom-4-methoxy- $\alpha$ -benzaloxim mit überschüssigem Acetanhydrid (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* 125, 1064). Bei aufeinanderfolgender Einw. von kaltem Acetanhydrid und Sodalösung auf 3-Brom-4-methoxy- $\beta$ -benzaloxim (BR., M.). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 122°.

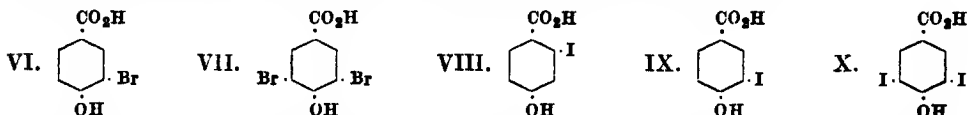
3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_4O_2Br_2$ , Formel VII (H 179; E I 79). *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure und verd. Wasserstoffperoxyd (LEULLIER, PINET, *Bl.* [4] 41, 1369). — *F:* 268°.

3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-anissäure  $C_8H_3O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$  (H 179; E I 79). *B.* Beim Kochen von Anisaldehyd mit Brom in Eisessig (LENDEMANN, *A.* 431, 284). — Krystalle (aus Benzol). *F:* 214—215°.

3.5-Dibrom-4-allyloxy-benzoesäure  $C_{10}H_8O_2Br_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . *F:* 175° (Höchster Farb., D.R.P. 423 031; *C.* 1926 I, 1715; *Frdl.* 15, 1609).

3.5-Dibrom-4-[4-methoxy-phenoxy]-benzonitril, 2.6-Dibrom-4'-methoxy-4-cyan-diphenyläther  $C_{14}H_9O_2NBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Diazotierung von 2'.6'-Dibrom-4-methoxy-4'-amino-diphenyläther mit Isocamylnitrit in Eisessig und nachfolgende Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung (SCHURGRAF, *Helv.* 12, 408). — Prismen (aus Alkohol + Äther). *F:* 107°.

2-Jod-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_5O_2I$ , Formel VIII. *B.* Durch Diazotieren von 2-Jod-4-amino-benzoesäure in Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1556). Aus 2-Jod-4-nitro-toluol beim Behandeln mit Schwefel und Natronlauge, Diazotieren, Verkochen und Oxydieren (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1742, 3044). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich nach HODGSON, JENKINSON bei 179°, nach BRENNANS, PROST bei 215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (BR., PR.).



2-Jod-4-methoxy-benzoesäure, 2-Jod-anissäure  $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf 2-Jod-4-methoxy-benzaldehyd (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1741, 3044). — *F:* 184°.

2-Jod-4-acetoxy-benzoesäure  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . Stark lichtbrechende Blättchen (aus Benzol). *F:* 146° (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1557). Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in heißem Alkohol und heißem Benzol.

3-Jod-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_5O_2I$ , Formel IX (H 180). *B.* Neben 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure mit Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol (BRENNANS, PROST, *C. r.* 177, 769). — *Darst.* Beim Diazotieren von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure in schwefelsaurer Lösung bei 0° und allmählichen Erwärmen des entstandenen Diazoniumsulfats mit konz. Jodwasserstoffsäure auf ca. 90° (vgl. H 180) (BR., PR.). — Nadeln (aus Wasser), die vielleicht  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$  enthalten. Schmilzt bei 173° und zersetzt sich bei ca. 200° (BR., PR.). Ziemlich schwer löslich in Essigester (BR., PR.). — Spaltet beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und 10%iger Salzsäure Jod ab; beim Kochen mit 10%iger Salzsäure erhält man ca. 7% 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (NICOLET, *Am. Soc.* 43, 2083, 2084). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Jod in Sodalösung einen roten Niederschlag (BR., PR.). Die alkoh. Lösung liefert beim Behandeln mit Jod und Quecksilberoxyd 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (BR., PR.). Bei der Einw. von siedender verdünnter Salpetersäure erhält man 5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoesäure (KEARSECH, *Am. Soc.* 43, 1204).

3-Jod-4-methoxy-benzoesäure, 3-Jod-anissäure  $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$  (H 180; E I 79). *B.* Durch Hydrolyse von [3-Jod-4-methoxy-benzoesäure]-anilid (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* 1927, 2869). — *F:* 240°.

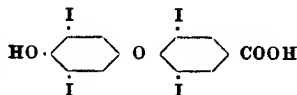
3-Jod-4-acetoxy-benzoesäure  $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Jod-4-oxy-benzoesäure und Acetanhydrid (BRENNANS, PROST, *C. r.* 177, 769). — Nadeln. *F:* 172°.

**3-Jod-4-oxy-benzoessäure-äthylester**  $C_9H_9O_2I = HO \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Alkohol und Schwefelsäure auf 3-Jod-4-oxy-benzoessäure (BRENANS, PROST, *C. r.* 177, 769). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F:* 117°. Löst sich in Sodälösung und wird daraus durch Säuren abgeschieden. — Eine Suspension in warmem Wasser zersetzt Bariumcarbonat.

**3,5-Dijod-4-oxy-benzoessäure**  $C_7H_4O_2I_2$ , Formel X (H 180; E I 79). *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4-Oxy-benzoessäure oder von 3-Jod-4-oxy-benzoessäure mit Jod und Quecksilberoxyd (BRENANS, PROST, *C. r.* 177, 769). In geringer Menge beim Kochen von 3-Jod-4-oxy-benzoessäure mit 10%iger Salzsäure (NICOLET, *Am. Soc.* 43, 2083). — *Darst.* Man verührt 25 g 4-Oxy-benzoessäure mit 225 cm<sup>3</sup> Eisessig, fügt eine Lösung von 62 g Jodmonochlorid in Eisessig zu und verdünnt das Reaktionsgemisch mit 725 cm<sup>3</sup> Wasser; Ausbeute 84% (HARTMAN, KAHR, *Org. Synth.* 14 [1934], 53; Coll. Vol. II [1943], 344). — Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 248° und 261° (HENRY, SHARP, *Soc.* 121, 1059). Sublimiert und zersetzt sich bei ca. 230° ohne zu schmelzen (BR., PR.). Schwer löslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. — Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Jod in Natronlauge 2,4,6-Trijod-phenol, in Soda-lösung Lautemanns Rot (E II 6, 204) (BR., PR.). Beim Zufügen von salpetriger Säure zu einer alkoh. Lösung oder wäbr. Suspension von 3,5-Dijod-4-oxy-benzoessäure entsteht eine gelbe Färbung, die bei Zugabe von Ammoniak in Tiefrot übergeht (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 170; vgl. KENDALL, OSTERBERG, *J. biol. Chem.* 40, 300).

**3,5-Dijod-4-[4-oxy-phenoxy]-benzoessäure, 2,6-Dijod-4'-oxy-diphenyläthre-carbonsäure-(4)**  $C_{12}H_8O_4I_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 3,5-Dijod-4-[4-methoxy-phenoxy]-benzonnitril (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessig (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 177). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 252—254°. — Die Lösung in konz. Ammoniak liefert beim Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung das Ammoniumsalz der 3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-oxy-phenoxy]-benzoessäure.

**3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-oxy-phenoxy]-benzoessäure, 2,6,3'.5'-Tetrajod-4'-oxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)**  $C_{12}H_4O_4I_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 3,5-Dijod-4-[4-oxy-phenoxy]-benzoessäure in konz. Ammoniak (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 177). — Nadeln (aus Eisessig). *F:* 255° (Zers.).



**3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-benzoessäure, 2,6,3'.5'-Tetrajod-4'-methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_8O_4I_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-benzaldehyd mit 5%iger Kaliumpermanganat-Lösung in Pyridin (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 174). Durch Methylieren von 3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-oxy-phenoxy]-benzoessäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (H., B., *Biochem. J.* 21, 178). — Nadeln (aus Eisessig). *F:* 286°. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

**3,5-Dijod-4-acetoxy-benzoessäure**  $C_9H_7O_4I_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3,5-Dijod-4-oxy-benzoessäure und Acetanhydrid (BRENANS, PROST, *C. r.* 177, 770). — Nadeln. *F:* 225°. Löslich in warmem Alkohol und Chloroform, schwerer löslich in Benzol.

**3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-benzoessäure-methylester, 2,6,3'.5'-Tetrajod-4'-methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{15}H_{10}O_4I_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Eisessig). *F:* 233,5° (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 174, 178).

**3,5-Dijod-4-oxy-benzoessäure-äthylester**  $C_9H_9O_2I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. *F:* 123° (BRENANS, PROST, *C. r.* 177, 770). Löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Sodälösung und wird hieraus durch Säuren wieder gefällt. Zersetzt in wäbr. Suspension Bariumcarbonat.

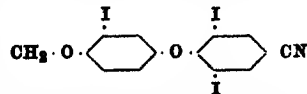
**3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-benzoessäure-äthylester, 2,6,3'.5'-Tetrajod-4'-methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4)-äthylester**  $C_{12}H_{12}O_4I_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Eisessig). *F:* 172,5° (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 174, 178).

**3,5-Dijod-4-oxy-benzonitril**  $C_7H_5ON_2I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CN$  (H 181). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit 2,4-Dijod-anisol in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 220° bis 230° 3,5-Dijod-4-[3-jod-4-methoxy-phenoxy]-benzonnitril (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 467639; *C.* 1929 I, 3144; *Frdl.* 16, 2847).

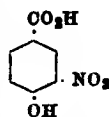
**3,5-Dijod-4-[4-methoxy-phenoxy]-benzonnitril, 2,6-Dijod-4'-methoxy-4-cyan-diphenyläther**  $C_{14}H_9ON_2I_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4I_2 \cdot CN$ . *B.* Aus 3,5-Dijod-4-[4-methoxy-phenoxy]-anilinhydrochlorid durch Diazotieren mit Isoamylnitrit in Eisessig bei 15—20° und Behandeln mit überschüssigem Kupfer(I)-cyanid (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 176). — Prismen (aus Methyläthylketon). *F:* 167—169°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und

Chlorwasserstoff in Äther + Chloroform und Kochen des Reaktionsprodukts mit sehr verd. Salzsäure 3.5-Dijod-4-[4-methoxy-phenoxy]-benzaldehyd. Beim Kochen einer Lösung in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht 3.5-Dijod-4-[4-oxy-phenoxy]-benzoesäure.

**3.5-Dijod-4-[3-jod-4-methoxy-phenoxy]-benzonitril, 2.6.3'-Trijod-4'-methoxy-4'-cyan-diphenyläther**  $C_{12}H_7O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2.4-Dijod-anisol und dem Kaliumsalz des 3.5-Dijod-4-oxy-benzonitrils (S. 105) in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 220—230° (SCHEERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 467 639; C. 1929 I, 3144; *Frdl.* 16, 2847). Entsteht analog aus nicht näher beschriebenen 3.4.5-Trijod-benzonitril und dem Kaliumsalz des 2-Jod-4-oxy-anisols (SCH.-K.). Durch Diazotieren von 3.2'.6'-Trijod-4'-amino-4-methoxy-diphenyläther und folgendes Behandeln mit Kupfer(II)-sulfat und Kaliumcyanid bei etwa 90° (SCH.-K.). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.



**3-Nitro-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_4N$ , s. nebenstehende Formel (H 181; E I 79). B. Beim Behandeln von 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol mit überschüssiger alkalischer Permanganat-Lösung bei 90—100° (FISHMAN, *Am. Soc.* 42, 2299). Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Atromentin (E II 8, 589) mit 18 %iger Salpetersäure (KÖGL, POSTOWSKY, A. 445, 167). Beim Verseifen von 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure oder deren Monomethylester oder Dimethylester mit heißer Natronlauge (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 47, 1161; 48, 465). — F: 133—184° (F.; K., P.). — Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd erhält man 5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoesäure und 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (BRENNANS, PROST, C. r. 178, 1825).



**3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure, 3-Nitro-anissäure**  $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 181). B. Zur Bildung aus Anissäure durch Nitrierung (H 181) vgl. FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1656; KING, MURCH, *Soc.* 127, 2641; DE LANGE, R. 45, 45, 58; VAN ALPHEN, R. 48, 1117. 3-Nitro-anissäure entsteht bei der Oxydation von 3-Nitro-anisaldehyd mit Kaliumpermanganat-Lösung (DE LANGE, R. 45, 46). Bei längerem Kochen von 3-Nitro-4-methoxy- $\beta$ -benzaldoxim-O-acetat (E II 8, 78) mit 2 n-Natronlauge (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* 125, 1062). Durch Hydrolyse von [3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure]-anilid (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* 1927, 2870). — Bläugelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 189—190° (FR., C.). Unlöslich in Alkohol (FR., C.). Elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 44. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1.9 \times 10^{-4}$  (aus Leitfähigkeitsmessungen) (Bo., *Ph. Ch.* 102, 44). Elektromotorische Kraft von 3-Nitro-anissäure und deren Silbersalz enthaltenden Ketten bei 25°: Bo., *Ph. Ch.* 102, 51. — Liefert durch Reduktion zu 3-Amino-anissäure, Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung in Gegenwart von Kupfersulfat eine Verbindung vom Schmelzpunkt 214°, deren Methylester bei 95° schmilzt (MANIWA, C. 1924 II, 1197; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 2694).

**3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure**  $C_9H_9O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-4-äthoxy-benzylalkohol mit Permanganat-Lösung (KLEGL, HÖLLE, B. 59, 907). Neben anderen Verbindungen aus 4-Äthoxy-benzoesäure beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2645). — Tafeln oder Stäbchen (aus Alkohol) (KL., M.), gelbstichige Nadeln (aus Toluol) (KL., H.). F: 200—201° (KL., M.), 197° (KL., H.). Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol, leicht in Äther und Chloroform, löslich in heißem Benzol und heißem Toluol, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin (KL., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160—180° 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (KL., H.).

**3-Nitro-4-carbäthoxyoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_9O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (E I 79). B. Beim Erwärmen von 4-Carbäthoxyoxy-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2649). — Tafeln (aus siedendem Benzol). F: 168° bis 169°.

**2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure**  $C_8H_7O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) auf 4-Carboxy-phenoxyessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure bei —5° bis 0° (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 47, 1160). — Nadeln (aus Wasser). F: 247—248,5° (CHR., *Am. Soc.* 47, 1160). Unlöslich in Äther, Chloroform und kaltem Wasser, löslich in Alkohol und heißer Essigsäure. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure anfangs bei 2—3°, später bei Zimmertemperatur 2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure und geringe Mengen 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (CHR., *Am. Soc.* 47, 1161). Gibt beim Behandeln mit Eisen(II)-sulfat in ammoniakalischer Lösung 3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin]-carbonsäure-(6) (CHR., *Am. Soc.* 48, 466). Löst sich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe; beim Erwärmen mit 6n-Natronlauge erhält man 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (CHR., *Am. Soc.* 47, 1160).

**Monomethylester vom Schmelzpunkt 204—205°, 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure-methylester oder 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure**  $C_9H_9O_7N = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Produkten bei



der Nitrierung von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Nadeln. F: 204—205°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und heißem Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, kaltem Chloroform und Wasser. Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge 3-Nitro-4-oxy-benzoessäure.

**Monomethylester vom Schmelzpunkt 151—154°, 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure oder 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure-methylester**  $C_{10}H_8O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B. s.* bei der folgenden Verbindung. — Nadeln. F: 151—154° (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 466). Löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser und Chloroform. Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung. — Bei der Verseifung mit Natronlauge entsteht 3-Nitro-4-oxy-benzoessäure. —  $NaC_{10}H_7O_2N + aq$ . Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei 149—152° und zersetzt sich bei 153—154°. Löslich in Wasser, Eisessig und in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton.

**Dimethylester, 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 125,5—127°. Löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol, Nitrobenzol und Eisessig sowie in heißem Methanol und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Eisenspänen und methylalkoholischer Salzsäure 3-Oxo-dihydro-[benzo-1.4-oxazin]-carbonsäure-(6)-methylester und wenig 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 151—154°. Gibt bei der Verseifung mit heißer 5,4 n-Natronlauge hauptsächlich 3-Nitro-4-oxy-benzoessäure neben 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure.

**3-Nitro-4-methoxy-benzoessäure-äthylester, 3-Nitro-anissäure-äthylester**  $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 182). Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Nitro-4-hydrazino-benzoessäure-äthylester (BORSCH, *B.* 56, 1492).

**3-Nitro-4-phenoxy-benzoessäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzoessäure-äthylester mit Natriumphenolat in Benzol (BORSCH, *B.* 56, 1490). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. — Reagiert mit Hydrazinhydrat wie die vorangehende Verbindung.

**3-Nitro-4-methoxy-benzoylchlorid, 3-Nitro-anisoylchlorid**  $C_8H_7O_4NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von  $PCl_5$  auf 3-Nitro-4-methoxy-benzoessäure (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2641; BAUER, BECKER, *C.* 1929 I, 2970). — Nadeln (aus Äther oder Chloroform). F: 52,5—53,5° (korr.);  $Kp_{12}$ : 210° (K., M.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in warmem Äther (K., M.).

**3-Nitro-4-äthoxy-benzoylchlorid**  $C_9H_9O_4NCl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot COCl$ . Prismen (aus Äther). F: 81—82° (korr.) (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2646).  $Kp_{20}$ : 215—216° (korr.). Sehr schwer löslich in siedendem Petroläther, löslich in Äther.

**3-Nitro-4-methoxy-benzonitril, 3-Nitro-anissäure-nitril**  $C_8H_7O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$  (H 183). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3-Nitro-4-methoxy- $\beta$ -benzaldoxim-O-acetat (E II 8, 78) mit 2 n-Natronlauge (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* 125, 1062). Beim Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Natriummethylat-Lösung (MATTAAR, *R.* 41, 26). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol oder Petroläther). F: 152° (BORSCH, *B.* 56, 1489), 151° (MATT.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in warmem Alkohol, Äther und Petroläther (MATT.). — Liefert bei 8-stdg. Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril (Bo.).

**3-Nitro-4-äthoxy-benzonitril**  $C_9H_9O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Natriummethylat-Lösung (MATTAAR, *R.* 41, 26). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in warmem Alkohol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-äthoxy-benzonitril (M., *R.* 41, 29).

**3-Nitro-4-phenoxy-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-diphenyläther**  $C_{12}H_9O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ .

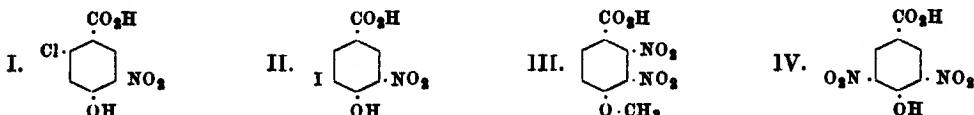
a) Präparat von Mattaar. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzonitril mit Phenol und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (MATTAAR, *R.* 41, 27). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

b) Präparat von Borsche. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril und Phenolnatrium in Benzol auf dem Wasserbad (BORSCH, *B.* 56, 1490). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 79°. — Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril.

**6-Chlor-3-nitro-4-oxy-benzoessäure**  $C_7H_5O_5NCl$ , Formel I auf S. 108. Zur Konstitution vgl. GOLDBERGIN, STUBER, *Helv.* 20 [1937], 1407. — *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-3-nitro-benzoessäure mit überschüssiger Natronlauge (VILLIGER, *B.* 61, 2598). — Nadeln (aus Eisessigsäure). F: 202—204° (V.). Scheint nach dem Schmelzverhalten isomorph zu sein mit 4.6-Dichlor-3-nitro-benzoessäure (V.). —  $BaC_7H_4O_5NCl + H_2O$ . Rote mikroskopische Tafeln (V.).

**5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoessäure**  $C_7H_4O_7NI$ , Formel II (H 183). *B.* Bei der Oxydation von 5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzylalkohol (KHARASCH, *Am. Soc.* 48, 1204) oder von 5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1053). Beim Kochen von 3-Jod-4-oxy-benzoessäure mit verd. Salpetersäure (KH., *Am. Soc.* 48, 1204). Zur Bildung aus 3-Nitro-4-oxy-benzoessäure durch Behandeln mit Jod und Quecksilberoxyd (H 183) vgl. BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1825. — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 251° (KH.), 247° (korr.; Zers.) (H., SH.). Löslich in siedendem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (KH.); schwer löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol (BR., PB.). Löst sich in Natronlauge mit roter Farbe (KH.).

**5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoessäure-äthylester**  $C_9H_8O_7NI = HO \cdot C_2H_5I(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4$ . Gelbe Nadeln. F: 105° (BRENNANS, PROST, *C. r.* 178, 1826). Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.



**2,3-Dinitro-4-methoxy-benzoessäure, 2,3-Dinitro-anissäure**  $C_7H_4O_7N_2$ , Formel III. *B.* Durch Kochen von 2,3-Dinitro-4-methoxy-toluol mit einer wäbr. Lösung von Permanganat und Magnesiumsulfat (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 587). — Nadeln (aus Wasser). F: 248° bis 250° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 120° 3-Nitro-2,4-dimethoxy-benzoessäure.

**2,3-Dinitro-4-methoxy-benzoessäure-methylester, 2,3-Dinitro-anissäure-methylester**  $C_9H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 156° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 587).

**3,5-Dinitro-4-oxy-benzoessäure**  $C_7H_4O_7N_2$ , Formel IV (H 183; E I 80). *B.* Bei der Verseifung von 2,6-Dinitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit heißer 5,4 n-Natronlauge (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 465). Beim Erhitzen von 3,5-Dinitro-4-methoxy-benzamid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—140° (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1224). Beim Diazotieren von 3,5-Dinitro-4-amino-benzoessäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kaliumpyrosulfat und folgenden Behandeln mit Kupfer(II)-sulfat (ELION, *R.* 42, 173, 174). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 244—246° (CHR., *Am. Soc.* 48, 465), 242—243° (Zers.) (EL.).

**3,5-Dinitro-4-methoxy-benzoessäure, 3,5-Dinitro-anissäure**  $C_7H_4O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$  (H 184; E I 80). *B.* Entsteht neben 2,4,6-Trinitro-anisol beim Behandeln von Anissäure mit Salpeterschwefelsäure (DE LANGE, *R.* 45, 58). Zur Bildung aus 3-Nitro-anissäure durch Nitrierung vgl. DE L., *R.* 45, 45. Bei der Einw. von siedender absoluter Salpetersäure auf 3,5,3',5'-Tetranitro-anisil (E II 8, 476) oder auf Anisoin (VAN ALPHEN, *R.* 48, 1116). — Unlöslich in kaltem Wasser (v. A.). Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe (v. A.).

**2,6-Dinitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure**  $C_9H_8O_7N_2 = HO \cdot C \cdot CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entstand einmal in geringer Menge bei der Einw. von 2 Mol Salpetersäure (D: 1,42) und Schwefelsäure auf 4-Carboxy-phenoxyessigsäure anfangs bei 10—20°, später bei 30—35°, neben viel 2,4-Dinitro-phenoxyessigsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 47, 1159, 1162). — Blaßgelbe Blättchen. F: 182—183°.

**2,6-Dinitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester**  $C_{11}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit Salpeterschwefelsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 464). — Gelbe Plättchen. F: 118,5—119°. Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig sowie in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit 5,4 n-Natronlauge 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoessäure.

**3,5-Dinitro-4-methoxy-benzoylchlorid, 3,5-Dinitro-anisoylchlorid**  $C_7H_4O_7N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot COCl$ . *B.* Beim Behandeln von 3,5-Dinitro-anissäure mit  $PCl_5$  in Benzol (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1225). — Nadeln (aus Benzin). F: 42°. Leicht löslich in Benzol.

**3,5-Dinitro-4-methoxy-benzamid, 3,5-Dinitro-anisamid**  $C_7H_4O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-3,5-dinitro-benzamid mit Natriummethylat-Lösung (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1224). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Alkohol und Nitrobenzol, schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—140° 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoessäure.

**3,5-Dinitro-4-äthoxy-benzonitril**  $C_9H_8O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-äthoxy-benzonitril mit absol. Salpetersäure (MATTAAR, *R.* 41, 29). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° 3,5-Dinitro-4-methylamino-benzonitril (Syst. Nr. 1905).

## Schwefel- und Selenanaloge der 4-Oxy-benzoessäure.

**4-Mercapto-benzoessäure**  $C_7H_6O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 2-tägigem Kochen von Diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(4.4') (s. u.) mit Eisenpulver in konz. Sodalösung (THOMPSON, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 196 T; *C.* 1925 II, 172). Bei der Reduktion von 4-Chlorsulfonyl-benzoessäure (Syst. Nr. 1585) mit Zinkstaub in heißem Eisessig (SMILES, HARRISON, *Soc.* 121, 2024). — Blaßgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 219° (TH.). Zersetzt sich bei ca. 250° (SM., H.). Unter vermindertem Druck sublimierbar (TH.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (SM., H.). — Liefert beim Erhitzen an der Luft auf 100° Diphenylsulfid-dicarbonensäure-(4.4') (SM., H.). — Bariumsalz, Silbersalz und Kupfersalz sind wenig löslich in Wasser (SM., H.).

**4-Methylmercapto-benzoessäure**, Thioanissäure  $C_8H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 80). *B.* Beim Kochen von 4-Methylmercapto-benzophenon mit Natriumamid in Toluol, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Verseifen mit verd. Natronlauge (SCHÖNBERG, *A.* 436, 217). Beim Behandeln von 4-Mercapto-benzoessäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SMILES, HARRISON, *Soc.* 121, 2025). — Löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in siedendem Benzol und siedendem Äther; löst sich in Sodalösung (SCH.).

**Diphenylsulfid-dicarbonensäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Vielleicht besitzt die bei ca. 315° schmelzende, von ROSENMUND, HARMS (*B.* 53, 2238) aus 4-Brom-benzoesäure erhaltene Verbindung  $C_{14}H_{10}O_4S$  (E II 9, 233) diese Konstitution.

**Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_6S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 186). F: 370° (MEYER, *A.* 433, 338). Sublimierbar.

**Diphenylsulfid-dicarbonensäure-(4.4')**, p-Dithiobenzoessäure  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Mercapto-benzoessäure an der Luft auf 100° (SMILES, HARRISON, *Soc.* 121, 2025). Beim Behandeln von diazotierter 4-Amino-benzoessäure mit Natriumdisulfid in Natronlauge unterhalb 5° (THOMPSON, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 196 T; *C.* 1925 II, 172). — Pulver. Schmilzt oberhalb 320° unter Zersetzung (SM., H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (SM., H.). — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit Eisenpulver in konz. Sodalösung 4-Mercapto-benzoessäure (TH.). Wird beim Kochen mit überschüssigem Alkali zersetzt (SM., H.).

**4-Methylmercapto-benzoessäure-methylester**, Thioanissäure-methylester  $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methyloalkoholische Lösung von 4-Methylmercapto-benzoessäure (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 378). — Nadeln. F: 82°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 543.

**Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')-dimethylester**  $C_{16}H_{14}O_6S = O_2S(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (MEYER, *A.* 433, 338).

**4-Methylmercapto-benzoessäure-äthylester**, Thioanissäure-äthylester  $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 28° (korr.) (KINDLER, *A.* 462, 101).  $Kp_{15}$ : 168°. — Geschwindigkeit der Verseifung in verdünnter alkoholischer Natronlauge bei 30°: K.

**Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')-diäthylester**  $C_{18}H_{16}O_6S = O_2S(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Schuppen (aus Alkohol). F: 158° (MEYER, *A.* 433, 338).

**Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')-dichlorid**  $C_{14}H_8O_4Cl_2S = O_2S(C_6H_4 \cdot COCl)_2$ . *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4') mit Thionylchlorid (MEYER, *A.* 433, 338). — Nadeln. Löslich in Tetralin, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt.

**4-Methylmercapto-benzamid**, Thioanisamid  $C_8H_9ONS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 4-Methylmercapto-benzophenon mit Natriumamid in Toluol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHÖNBERG, *B.* 58, 585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in heißem Wasser und siedendem Äther.

**Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')-diamid**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = O_2S(C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Diphenylsulfon-dicarbonensäure-(4.4')-dichlorid in Tetralin (MEYER, *A.* 433, 339). — Blättchen (aus Alkohol). F: 384°.

**4-Methylmercapto-benzonitril**, 4-Cyan-thioanisol, Thioanissäurenitril  $C_8H_7NS = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (E I 81). Zur Bildung nach ZINCKE, JÖRG (*B.* 43, 3447; E I 81) vgl. BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 378.

**3-Brom-4-methylsulfon-benzoessäure**  $C_8H_7O_4BrS = CH_3 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-4-methylmercapto-toluol oder 3-Brom-4-methylsulfon-toluol mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf dem Wasserbad (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 18, 210; *C.* 1927 II, 51). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202—203°.

**4-Oxy-thiobenzoessäure**  $C_6H_4O_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-dithiobenzoessäure-äthylester (s. u.) mit 2 n-Natronlauge (Jöng, *B.* 60, 1468). — Blaßrote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 208°. Leicht löslich in Alkohol mit tieferer Farbe.

**4-Methoxy-thiobenzoessäure**, Thioanissäure  $C_6H_4O_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von Anisoylchlorid in Äther mit verdünnter alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung unter Kühlung (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 975). Entsteht auch bei der Einw. von alkoh. Kaliumsulfid-Lösung auf Dianisoyldisulfid (BL., BE.). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). *F:* 82—83°. Sehr leicht löslich mit schwach gelber Farbe in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung oder anderen Oxydationsmitteln Dianisoyldisulfid (s. u.). Mit Schwefeldichlorid in Chloroform erhält man Dianisoyl-trisulfid (s. u.); mit Dischwefeldichlorid in Chloroform entsteht Dianisoyltetrasulfid (s. u.). — Die verdünnte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Eisenchlorid-Lösung dunkelbraune Flocken, die sich in Äther mit violetter Farbe lösen; überschüssiges Eisenchlorid entfärbt die äther. Lösung. — Kaliumsalz  $KC_6H_4O_2S$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit schwach gelber Farbe.

**4,4'-Dimethoxy-dibenzoyldisulfid**, Dianisoyldisulfid  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Anisoylchlorid mit Hydropolysulfiden in Gegenwart von Zinkchlorid in der Kälte (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 974). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf das Kaliumsalz der 4-Methoxy-thiobenzoessäure in Wasser (BL., BE.). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F:* 121—122° (korr.). Die Schmelze färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkelrot. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in heißem Ligroin, sehr schwer in Petroläther. — Sehr beständig beim Aufbewahren. Wird durch Alkalien, Ammoniak und Amine leicht zersetzt. Gibt mit Kaliumsulfid in Alkohol das Kaliumsalz der 4-Methoxy-thiobenzoessäure. Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin Anissäure-phenylhydrazid.

**4,4'-Dimethoxy-dibenzoyltrisulfid**, Dianisoyltrisulfid  $C_{16}H_{14}O_4S_3 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2S_3$ . *B.* Bei der Einw. von Schwefeldichlorid in Chloroform auf das Kaliumsalz der 4-Methoxy-thiobenzoessäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 976). — Krystallisiert aus Chloroform + Petroläther in Gegenwart von Schwefeldichlorid oder Dischwefeldichlorid in Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169° (unkorr.); bei Abwesenheit von Schwefeldichlorid erhält man ein bei 110° sinterndes und unscharf zwischen 150° und 160° schmelzendes Präparat. Leicht löslich in heißem Chloroform, löslich in heißem Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

**4,4'-Dimethoxy-dibenzoyltetrasulfid**, Dianisoyltetrasulfid  $C_{16}H_{14}O_4S_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2S_4$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Methoxy-thiobenzoessäure beim Behandeln mit Dischwefeldichlorid in trockenem Chloroform erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 976). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F:* 104—105° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. — Wird durch Alkohol langsam zersetzt.

**N-Methyl-4-methoxy-thiobenzamid**  $C_6H_{11}ONS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehydmethylimid mit Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* 431, 225; *D. R. P.* 405 675; *C.* 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 372). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F:* 108—109° (K., *D. R. P.* 405 675). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 40° an einer Bleikathode N-Methyl-4-methoxy-benzylamin (K., *Ar.* 1927, 410).

**N,N-Dimethyl-4-methoxy-thiobenzamid**  $C_{10}H_{13}ONS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Dimethylamin mit 4-Methoxy-benzaldehyd und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* 431, 224). — *F:* 68,5°.

**4-Methoxy-dithiobenzoessäure**, Dithioanissäure  $C_6H_4OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$  (H 187; E I 81). *B.* Beim Kochen von Anisaldehyd mit Ammoniumpolysulfid in verd. Alkohol (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 390; *R. A. L.* [5] 22 I, 0). — Rotbraune Krystalle. — Das Natriumsalz gibt mit Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung Bis-[4-methoxy-thiobenzoyl]-disulfid (S. 111). — Das Zinksalz beachenigt die Vulkanisation des Kautschuks. — Zinksalz  $Zn(C_6H_4OS_2)_2$  (H 187; E I 81). Orangefarbige Krystalle (aus wädr. Aceton).

**4-Oxy-dithiobenzoessäure-methylester**  $C_6H_4OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von Anisol mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Jöng, *B.* 60, 1469). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 61°.

**4-Oxy-dithiobenzoessäure-äthylester**  $C_6H_4OS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Phenol oder einer Mischung aus Phenol und Äthylbromid mit Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid (Jöng, *B.* 60, 1467). — Krystallisiert mit 0,5  $H_2O$  in ziegelroten

Krystallen vom Schmelzpunkt 42°; schmilzt wasserfrei bei 57°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder Wasser 4-Oxy-benzoesäure. Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man 4-Oxy-benzoesäure, Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan. Liefert beim Erhitzen mit 2n-Natronlauge 4-Oxy-thiobenzoesäure, Schwefelwasserstoff und Diäthylsulfid. Gibt bei gelindem Erwärmen mit Benzylchlorid und wenig überschüssiger alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-thiobenzoesäure, Diäthylsulfid und Benzylmercaptan.

**4-Benzoyloxy-dithiobenzoesäure-Äthylester**  $C_{16}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Oxy-dithiobenzoesäure-Äthylester durch Behandeln mit Benzylchlorid und Natronlauge (JÖRG, *B.* 60, 1468). — Rote Nadeln (aus Methanol). *F:* 80°.

**4-[4-Nitro-benzoyloxy]-dithiobenzoesäure-Äthylester**  $C_{14}H_{13}O_4NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JÖRG, *B.* 60, 1468). — Violette Blättchen (aus Methanol). *F:* 119°.

**Bis-[4-methoxy-thiobenzoyl]-disulfid, Bis-thioanisoyl-disulfid**  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS]_2S_2$ . *B.* Durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Methoxy-dithiobenzoesäure mit Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung (BRUNN, LEVI, *G.* 54, 390; *R. A. L.* [5] 82 I, 6). — Rosa Krystalle (aus Aceton). *F:* 150°. — Beschleunigt die Vulkanisation des Kautschuks.

**4-Methylseleno-benzoesäure, Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenid**  $C_8H_8O_3Se = CH_3 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Diphenyldiselenid-dicarbonensäure-(4.4') mit  $Na_2S_2O_4$  oder Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge und folgender Einw. von Dimethylsulfat (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2286). — Hellgelbes mikrokristallines Pulver (aus Benzol). *F:* 174°. — Liefert bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd in Methanol Methylphenylselenoxyd-carbonsäure-(4). Gibt beim Behandeln mit Brom in warmer Essigsäure Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selen-dibromid (s. u.).

**Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenoxyd, Methylphenylselenoxyd-carbonsäure-(4)**  $C_8H_8O_3Se = CH_3 \cdot SeO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenid in Methanol (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2286). Aus dem Dibromid (s. u.) durch Einw. von verd. Natronlauge (G., K., PH.). — Prismen (aus Alkohol). *F:* 183—184° (Zers.); die Schmelze erstarrt rasch zu einer gelben, bei ca. 250° schmelzenden Masse. — Brucinsalz. *F:* 105—110°.  $[\alpha]_{D27}^{20} = +2,5^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ ).

**Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenidibromid**  $C_8H_8O_3Br_2Se = CH_3 \cdot SeBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Brom auf Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenid in warmer Essigsäure (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2286). — Orangerote Nadeln, die oberhalb 170° tiefrot werden. *F:* 198—199°.

**Diphenylselenid-carbonsäure-(4)**  $C_{12}H_{10}O_3Se = C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4) mit Zinkstaub und Essigsäure (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2285). — Hellgelbe Blättchen. *F:* 182—184°. — Liefert bei Einw. von Brom in warmem Tetrachlorkohlenstoff Phenyl-[4-carboxy-phenyl]-selenidibromid.

**Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4)**  $C_{12}H_{10}O_3Se = C_6H_5 \cdot SeO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Phenyl-p-tolyl-selenid (E II 6, 401) mit Permanganat-Lösung (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2284). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 253—255° (Zers.). — Brucinsalz. *F:* 130° (Zers.).

**Phenyl-[4-carboxy-phenyl]-selenidibromid**  $C_{12}H_{10}O_3Br_2Se = C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Diphenylselenid-carbonsäure-(4) mit Brom in Chloroform (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2285). Beim Behandeln von Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4) mit wäBr. Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (G., K., PH.). — Gelbe Nadeln, die bei 180—190° unter Erweichen tiefrot werden und bei 208—210° schmelzen.

**Diphenylselenid-dicarbonensäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 81). *B.* Beim Kochen von Diphenylselenon-dicarbonensäure-(4.4') (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] 124, 119). — Krystalle (aus Eisessig). *F:* 321—323°. Sehr schwer löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

**Diphenylselenon-dicarbonensäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_4Se = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SeO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diactyl-diphenylselenid mit Permanganat in alkal. Lösung (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] 124, 119). — Krystalle (aus Pyridin). Zersetzt sich oberhalb 240°. Löst sich in Natronlauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Diphenylselenid-dicarbonensäure-(4.4') (s. o.).

**Diphenyldiselenid-dicarbonensäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_4Se_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 81). *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-benzoesäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumselenocyanat-Lösung und Kaliumacetat (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.*

1928, 2286). — Hellgelbes mikrokristallines Pulver (aus Methanol). F: 297°. Unlöslich in Benzol. — Liefert bei der Einw. von  $Na_2S_2O_4$  oder Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge und folgendem Behandeln mit Dimethylsulfat Methyl-[4-carboxy-phenyl]-selenid.

[BRGER]

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_3$ .

1. **2-Oxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 187; E I 81). B. Bei der Hydrierung von 2.α-Diacetoxy-phenylessigsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 282). — F: 137°<sup>1)</sup> (R., SCH.). — Wird von Menschen, Hunden und Kaninchen nach oraler Verabreichung unverändert ausgeschieden (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 58, 219).

**2-Methoxy-phenylacetonitril**, **2-Methoxy-benzylcyanid**  $C_6H_8ON = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (H 188). Gibt mit Diäthylacetal in Natriumäthylat-Lösung α.α'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-ketipinsäure-dinitril (PIUTTI, MAZZA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3] 81, 151; C. 1926 II, 1036).

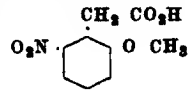
**2-Oxy-phenylessigsäure-hydrazid**  $C_6H_{10}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  (H 189). B. Aus dem Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure und Hydrazinhydrat in wenig Alkohol (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 247). — F: 152°.

**2-Oxy-phenylessigsäure-azid**  $C_6H_8O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Durch Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zu einer Lösung von 2-Oxy-phenylessigsäure-hydrazid in verd. Salzsäure (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 247). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 51°. — Zersetzt sich an der Luft unter Braunfärbung und Abgabe von Stickstoffwasserstoffsäure.

Geht beim Kochen in Benzol in 2-Oxo-3.4-dihydro-1.3-benzoxazin  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ | \\ O - CO \end{matrix}$  über.

**6-Nitro-2-methoxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_6N$ , s. nebenstehende Formel.

B. Durch Oxydation von 6-Nitro-2-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in 2%iger Natronlauge unter Kühlung (BLAICKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 312). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 172°.

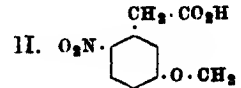
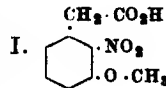


2. **3-Oxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 189; E I 82). B. Durch Kochen von 3-Methoxy-phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* 1927, 2412). Wird beim Behandeln von 3-Amino-phenylessigsäure mit salpetriger Säure (H 189) nur in geringer Menge erhalten (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 508). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig Cyclohexylessigsäure und geringere Mengen Cyclohexanol-(3)-essigsäure-(1)-lacton (R., Z.). — Wird von Menschen, Hunden und Kaninchen nach oraler Verabreichung zu einem erheblichen Teil unverändert ausgeschieden (M., C., SH.).

**3-Methoxy-phenylessigsäure**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 82). Zur Bildung durch Oxydation von 3-Methoxy-phenylbrenztraubensäure [aus 3-Methoxy-benzaldehyd über 2-Phenyl-4-[3-methoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) erhalten] mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (E I 82) vgl. CHAKRAVARTI, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 1927, 2270; ROBINSON, ZAKI, *Soc.* 1927, 2412. — F: 68° (CH., H., P.).

**2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_6N$ .

Formel I. B. Durch Oxydation von 2-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in 2%iger Natronlauge (BLAICKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 310, 311). — Nadeln (aus Wasser). F: 137—138°.



**6-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_6N$ , Formel II. B. Durch Oxydation von 6-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in 2%iger Natronlauge (BLAICKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 308). — Fast farblose Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 176°.

3. **4-Oxy-phenylessigsäure**  $C_6H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 190; E I 82). B. Findet sich in geringer Menge im Harn von Kaninchen nach oraler Verabreichung von 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure (SUWA, *H.* 72 [1911], 115, 120). Entsteht neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Bac. proteus vulgaris auf l-Tyrosin in Ringerscher Lösung oder in Phosphat-Lösung (HIRAI, *Bio. Z.* 114, 76, 79; 185, 304). Bei der Reduktion von 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-methylester mit Jodwasserstoffsäure (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 236). Durch Kalischmelze von 4-Sulfo-phenylessigsäure bei 310° (BRUST, *R.* 47, 161). — 100 cm<sup>3</sup> der gesättigten wäßrigen

<sup>1)</sup> Die nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] mitgeteilten Schmelzpunkte liegen zwischen 141—141,5° (McKENZIE, STEWART, *Soc.* 1925, 111) und 146—147° bzw. 148—149° (BARNES, McELVAIN, *Am. Soc.* 59 [1937], 2350).

Lösung enthalten bei 22—25° 1,73 g; Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHEERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Nachweis und colorimetrische Bestimmung auf Grund der bei der Einw. von diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung auftretenden Rotfärbung: HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* 50, 253.

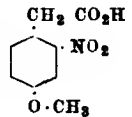
**4-Methoxy-phenylessigsäure**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 190; E I 83). *B.* Durch Hydrierung von *O*-Acetyl-4-methoxy-mandelsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 282).

**4-Methoxy-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 83).  $Kp_{17}$ : 153—154° (KINDLER, *A.* 452, 107). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 107; vgl. *Ar.* 1929, 544.

**4-Oxy-phenylessigsäure-nitril, 4-Oxy-phenylacetonitril, 4-Oxy-benzicyanid**  $C_8H_7ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (H 191; E I 83). Zur Bildung durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-phenylessigsäure-nitril (H 191; E I 83) vgl. MEISENHEIMER, LANGE, LAMPARTER, *A.* 444, 89. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig Bis-[4-oxy- $\beta$ -phenäthyl]-amin, in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chinolin in Eisessig außerdem etwas 4-Oxy- $\beta$ -phenäthylamin (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* 56, 2260); Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 120—130° ergibt ungefähr gleiche Mengen der genannten Amine, während bei Anwendung von Cyclohexanol als Lösungsmittel Cyclohexyl-[4-oxy- $\beta$ -phenäthyl]-amin als Hauptprodukt neben wenig 4-Oxy- $\beta$ -phenäthylamin und Bis-[4-oxy- $\beta$ -phenäthyl]-amin erhalten wird (v. BRAUN, BLESSING, *B.* 56, 2158).

**4-Methoxy-phenylacetonitril, 4-Methoxy-benzicyanid**  $C_8H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (H 191). *B.* Aus 4-Oxy-benzicyanid und Dimethylsulfat in Natronlauge unterhalb 60° (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* 54, 3200). Bei kurzem Erwärmen von 4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim (Syst. Nr. 1403) mit Acetanhydrid auf 100° (BAKER, EASTWOOD, *Soc.* 1929, 2902; vgl. BAKER, ROBINSON, *Soc.* 1929, 157). —  $Kp_{16}$ : 152° (MEI., W.);  $Kp_{13}$ : 148° bis 154° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* 62, 2770). — Gibt beim Behandeln mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat-Lösung das Kaliumsalz des  $\alpha$ -Isonitro-4-methoxy-benzicyanids (MEI., W.). Liefert mit Diäthyloxalat und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad  $\alpha, \alpha'$ -Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketipinsäure-dinitril (KÖGL, *A.* 465, 253).

**2-Nitro-4-methoxy-phenylessigsäure**  $C_8H_9O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-4-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in kalter 2%iger Natronlauge (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1631). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 157—158°; zersetzt sich heftig beim Erhitzen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei 30° 5,5'-Dimethoxy-azoxybenzol-diessigsäure-(2,2').

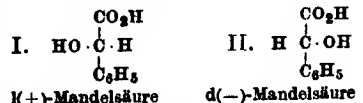


**$\alpha$ -Isonitro-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril, 4-Methoxy-phenylisonitroacetonitril,  $\alpha$ -Isonitro-4-methoxy-benzicyanid**  $C_8H_9O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C[:(N(O) \cdot OH)] \cdot CN$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Methoxy-benzicyanid mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat-Lösung in Äther (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* 54, 3201). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge das Natriumsalz des [4-Methoxy-phenyl]-isonitromethans (E II 6, 389) (M., W.; M., LANGE, LAMPARTER, *A.* 444, 99). —  $NaC_8H_9O_3N_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (M., W.).

**4-Methoxy-phenylthioessigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-4-methoxy-phenylthioacetamid**  $C_{11}H_{15}ONS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-acetophenon mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* 481, 196, 225; *Ar.* 1927, 408; D.R.P. 405 675; *C.* 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 372). — Krystalle. *F.*: 75—76°. — Gibt bei der Verseifung 4-Methoxy-phenylessigsäure und Dimethylamin.

**4-Methoxy-phenylthioessigsäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-4-methoxy-phenylthioacetamid**  $C_{13}H_{17}ONS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KINDLER, *A.* 481, 225). —  $Kp_{12}$ : 220°.

**4.  $\alpha$ -Oxy-phenylessigsäure, Phenylglykolsäure, Mandelsäure**  $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Über die Konfiguration der optisch-aktiven Mandelsäuren (Formel I und II) und ihrer Derivate vgl. W. KUHN und K. FREUDENBERG in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 412, 667, 685, 697; CLOUGH, *Soc.* 127, 2808; FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 193; FR., MARKERT, *B.* 58, 1753; WOOD, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 1714; BANCROFT, DAVIS, *J. phys. Chem.* 35 [1931], 1645; LUTZ, *B.* 65 [1932], 1609; W. KUHN, BILLER, *Pf. Ch.* [B] 29 [1935], 19. — Mechanismus der Racemisierung der akt. Mandelsäuren: ERLENMEYER, SCHENKEL, EPPRECHT, *Helv.* 19 [1936], 1053.



a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy-phenyllessigsäure, l(+)-Mandelsäure**, Rechtsmandelsäure, d-Mandelsäure  $C_9H_8O_3$ , Formel I (H 192; E I 83). B. Etwa 80%ige l(+)-Mandelsäure entsteht aus Phenylglyoxalhydrat bei der Einw. von *Lactobacillus* S 48<sub>2</sub> (Reinkultur und Aceton-Trockenpräparat) (MAYER, *Bio. Z.* 174, 423) und von *Bacillus* Delbrücki (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* 186, 336) in Gegenwart von Calciumcarbonat. Bei geeigneter Versuchsdauer erhielten CHIKANO, KITANO (*H.* 164, 223) l(+)-Mandelsäure beim Wachstum von *Oidium lactis* auf dl-Mandelsäure in Gegenwart von Harnstoff. Bildung durch enzymatische Spaltung von dl-Mandelsäuremethylester und dl-Mandelsäureäthylester s. S. 120, 121. — Zur Darstellung durch Spaltung von dl-Mandelsäure mit Hilfe von Cinchonin (H 193) vgl. RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 51; BAMANN, *B.* 62, 1541. Käufliche Präparate können auch nach weitgehender Reinigung Spuren der zur optischen Spaltung benutzten Alkaloide enthalten (KORRUM, *B.* 64 [1931], 1508). — F: 133,1  $\pm$  0,1° (korr.) (K., *B.* 64, 1507). Bei 15° enthalten 100 g wäbr. Lösung 7,25  $\pm$  0,02 g (K., *B.* 64, 1509).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +193,4° (Wasser;  $p = 7,2$ ) (K.).

Salz des d-Ephedrins. Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (korr.) (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). — Cinchoninsalz (E I 84). Schmilzt bei 79°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 150° unter Zersetzung (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 51); F: 176—177° (korr.) (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). Drehungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Lösung bei 18°: BERGMAN, *Ark. Kemi* 9 [1926], Nr. 34, S. 13, 18.

[l(+)-Mandelsäure]- $\beta$ -d-glucopyranosid, Sambunigrünsäure  $C_{14}H_{18}O_6 = C_9H_8 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. H 81, 236.

[l(+)-Mandelsäure]- $\beta$ -gentioblosid, rechtsdrehende Amygdalinsäure  $C_{20}H_{28}O_{11} = C_9H_8 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$  s. H 81, 399.

[l(+)-Mandelsäure]-methylester  $C_9H_{10}O_3 = C_9H_8 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus l(+)-Mandelsäure und methylalkoholischer Salzsäure (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 52). — F: 55,5° (R., A.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +133,6° (Wasser;  $c = 0,5$ ), +252,2° (Schwefelkohlenstoff;  $c = 0,25$ ) (R., A.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +135,9° (Wasser;  $p = 0,35$ ) (R., ITELSOHN-SCHRECHTER, *Bio. Z.* 197, 489). — Gibt beim Behandeln mit Phosphoroxchlorid in Pyridin erst unter Kühlung mit Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur schwach racemisierten [d(-)-Phenylchloroessigsäure]-methylester (WAGNER-JAUREGG, *Helv.* 12, 63). — Geschwindigkeit der Spaltung durch verschiedene Esterasen (Lipasen): R., A., *Bio. Z.* 181, 69, 70, 72; R., I.-SCH., *Bio. Z.* 197, 487; WEBER, A., *Bio. Z.* 204, 199.

[l(+)-Mandelsäure]-äthylester  $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_8 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus l(+)-Mandelsäure durch Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 188, 252) oder durch Behandlung mit alkoh. Salzsäure (RONA, ITELSOHN-SCHRECHTER, *Bio. Z.* 197, 489). Ein schwach rechtsdrehendes Präparat entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit auf linksdrehenden  $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure-äthylester in eiskalter 1n-Schwefelsäure (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* 42, 2268; MCKENZIE, WILLS, *Soc.* 127, 294). — Krystalle (aus Petroläther). F: 31,3° (W., KUHN, BAMANN, *B.* 61, 891).  $[\alpha]_D^{25}$ : +205,1° (Schwefelkohlenstoff;  $c = 0,7$ ) (W., K., B.). — Liefert bei der Einw. von überhitztem Propylmagnesiumbromid in Äther rechtsdrehendes  $\alpha$ , $\alpha$ -Dipropyl- $\alpha'$ -phenyl-äthylenglykol (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 62, 294). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Esterasen (Lipasen) aus Schweinepankreas: W., MEMMEN, *H.* 188, 252; R., I.-SCH., *Bio. Z.* 197, 489; aus Schweineleber: W., K., B., *B.* 61, 894; R., I.-SCH., *Bio. Z.* 197, 484; aus der Leber des Menschen und verschiedener Tiere: B., *B.* 62, 1543.

[l(+)-Mandelsäure]-l-menthylester  $C_{18}H_{24}O_3 = C_9H_8 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (H 193). Bei 2-tägigem Aufbewahren mit  $\frac{1}{2}$  Mol alkoh. Kalilauge wird sowohl die in Freiheit gesetzte Säure als auch der nichthydrolysierte Ester teilweise racemisiert (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 685). Bei 2-stdg. Erhitzen mit 6,7 Tln. Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch von 68% [l(+)-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester und 32% [d(-)-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester; bei  $6\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid in Chloroform entstehen die genannten Ester im umgekehrten Mengenverhältnis (McK., SMITH, *Soc.* 123, 1976, 1978).

[l(+)-Mandelsäure]-l-bornylester  $C_{18}H_{26}O_3 = C_9H_8 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (H 193). Verhält sich bei der partiellen Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge analog dem l-Menthylester (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 686).

[l(+)-Mandelsäure]-nitril- $\beta$ -d-glucopyranosid, Sambunigrün  $C_{14}H_{17}O_6N = C_9H_8 \cdot CH(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CN$  s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. H 81, 239).

[l(+)-Mandelsäure]-nitril- $\beta$ -gentioblosid, [ $\beta$ -Gentioblosid]-[l(+)-mandelsäure]-nitril, Neoamygdalin, d-Amygdalin  $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_9H_8 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$  s. Syst. Nr. 4762 G (vgl. H 81, 404).

b) **Links-drehende  $\alpha$ -Oxy-phenyllessigsäure, d(-)-Mandelsäure**, Linksmandelsäure, l-Mandelsäure  $C_9H_8O_3$ , Formel II auf S. 113 (H 194; E I 84). B. Praktisch reine d(-)-Mandelsäure erhält man aus Phenylglyoxalhydrat in Gegenwart von Calciumcarbonat



bei der Einw. von *Bact. ascendens* (MAYER, *Bio. Z.* 174, 422), von *Bact. subtilis* (GUALDI, *Bio. Z.* 205, 319), von *Bact. proteus* und *Bact. prodigiosum* (HAYASHI, *Bio. Z.* 206, 225), ferner bei der Einw. von Glyoxalase (Ketonaldehydmutase) aus Roggenmehl (KLAUF, *Bio. Z.* 186, 329), aus Erbsen und Bohnen (BINDER-KOTRBA, *Bio. Z.* 174, 444, 446), aus Lindenblättern (PI-SUNER BAYO, *Bio. Z.* 213, 499) und aus Tabakblättern (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* 179, 474). d(-)-Mandelsäure entsteht neben der Racemform aus Phenylglyoxalhydrat bei der Einw. von *Bact. coli*, *fluorescens* und *pyocyaneum* (HA., *Bio. Z.* 206, 226), von *Bact. lactis aerogenes* (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* 186, 336) sowie von Glyoxalase aus Weizenmehl und Sojabohnenmehl (KLAUF, *Bio. Z.* 186, 328); über die Bildung von d(-)-Mandelsäure und der Racemform aus Phenylglyoxalhydrat durch Fermentpräparate aus der Muskulatur und Leber von Warmblütern (E I 85) vgl. a. FOSTER, *Biochem. J.* 19, 759, 765; DUDLEY, *Biochem. J.* 20, 318; KUHN, HECKSCHER, *H.* 160, 163; LOHMANN, *Bio. Z.* 254 [1932], 336 Anm. 1. Bei geeigneter Versuchsdauer erhielten CHIKANO, KITANO (*H.* 164, 221, 222, 223) schwach linksdrehende Mandelsäuren bei der Einw. von *Oidium lactis* in Gegenwart von Harnstoff auf dl-Mandelsäure, auf Phenylglyoxylsäure und auf dl- $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure. Bildung durch enzymatische Spaltung von dl-Mandelsäuremethylester und dl-Mandelsäureäthylester s. S. 120, 121. d(-)-Mandelsäure wurde einmal im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion von Äthylbenzol vorgefunden (THERPFELDER, DAIBER, *H.* 180, 388).

**Darst.** Durch Spaltung von dl-Mandelsäure mit Hilfe von Morphin in Wasser (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 52; WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2186; vgl. MCKENZIE, *Soc.* 75 [1899], 968), mit Hilfe von Chinin in 40%igem Alkohol (W., CH., N.; vgl. MCK.) oder mit Hilfe von l-Ephedrin in Alkohol (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). Zur Darstellung durch Hydrolyse von Amygdalin mit konz. Salzsäure (H 194) vgl. FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1757; HONNELLAITRE, *A. ch.* [10] 3, 61; vgl. a. F., BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 198; KORTÜM, *B.* 64 [1931], 1507.

F: 133,3  $\pm$  0,1° (korr.) (KORTÜM, *B.* 64, 1507), 133,5° (korr.) (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2186; MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). Bei 15° enthalten 100 g wäbr. Lösung 7,24  $\pm$  0,02 g (K., *B.* 64, 1509).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -193,1° (Wasser;  $\rho = 7,2$ ) (K.);  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -158,2°;  $[\alpha]_{D}^{15}$ : -166°;  $[\alpha]_{D}^{10}$ : -188°;  $[\alpha]_{D}^{10}$ : -426° (Wasser;  $c = 1,6$ ) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2812); zur Rotationsdispersion in Wasser vgl. a. HONNELLAITRE, *A. ch.* [10] 3, 61.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -203° (4 n-Natriumchlorid-Lösung;  $c = 1,6$ ) (CL.). Drehungsvermögen in wäbr. Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen Molybdän(VI)-oxyd und Molybdän(VI)-oxyd + Ammoniak: H., *A. ch.* [10] 3, 62, 64.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -210° (Alkohol;  $c = 4,5$ ) (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Ergw. I), -187,8° (1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Acetaldehyd;  $c = 4,5$ ) (PASSERINI, *G.* 55, 727). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in 3%iger Salzsäure bei 50—55° und 4 Atm. Druck d(-)-Hexahydromandelsäure (S. 5) (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 198). — Biochemisches Verhalten s. S. 119 bei dl-Mandelsäure.

**Ammoniumsalz.** Drehungsvermögen wäbr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 18°: BERGMAN, *Ark. Kemi* 9, Nr. 34, S. 18; *C.* 1926 II, 2963. — Kaliumsalz.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -115° (wäbr. Kalilauge;  $c = 3,3$ , berechnet auf freie Säure) (MCKENZIE, *Soc.* 85 [1904], 385);  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -99° (alkoh. Kalilauge;  $c = 2$ ) (MCK., THOMPSON, *Soc.* 87 [1905], 1020). — 2NH<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> + MoO<sub>3</sub>. Kristalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (HONNELLAITRE, *A. ch.* [10] 3, 69).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +43,1°, +33,7° und +26° (Wasser;  $c = 1-2, 0,2$  und 0,05). Einfluß steigender Mengen Säure auf das optische Drehungsvermögen: DARMOIS, *Bt. Soc. chim. Belg.* 86 [1927], 69. — Salz des l-Ephedrins. Kristalle (aus Alkohol). F: 170° (korr.) (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). — Cinchoninsalz (E I 85). Drehungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: BERGMAN, *Ark. Kemi* 9 [1926], Nr. 34, S. 13, 18. — Chininsalz (E I 85). Kristalle (aus absol. Alkohol). F: 180—181° (korr.; Zers.) (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2187).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -143,3° (Alkohol;  $c = 0,6$ ). — Morphinsalz. Kristalle (aus absol. Alkohol). F: 223—224° (W., CH., N.).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -110,5° (Wasser;  $c = 1$ ).

[d(-)-Mandelsäure]- $\beta$ -d-glucopyranosid, Prunasinsäure C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)·O·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub> s. H 81, 235.

**Carbomethoxy-d(-)-mandelsäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(O·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Aus d(-)-Mandelsäure und Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform bei -13° (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 158). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 111—112°.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -137,6° (Aceton;  $c = 2,5$ ). Rotationsdispersion in Aceton: MCK., L. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Benzol und Aceton.

[d(-)-Mandelsäure]-methylester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (H 195; E I 85). F: 58° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758), 55,5° (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 52).  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -131,5° (Wasser;  $c = 0,5$ ), -253,1° (Schwefelkohlenstoff;  $c = 0,25$ ) (R., A.);  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -199,2° bis -203,2° (Tetrachloräthan;  $\rho = 1-40$ ) (F., M., *B.* 58, 1754). Rotationsdispersion in Tetrachloräthan: F., M. — Geschwindigkeit der Spaltung durch verschiedene Esterasen (Lipasen): R., A., *Bio. Z.* 181, 69—72; R., ITLSOHN-SCHRECHTER, *Bio. Z.* 197, 487; WEBER, A., *Bio. Z.* 204, 199 ff.

**Acetyl- [d(-)-mandelsäure]-methylester**  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 195). *B.* Aus [d(-)-Mandelsäure]-methylester und Acetanhydrid in Pyridin bei 40° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758). — Kp<sub>1</sub>: 100°. D<sup>20</sup>: 1,146;  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -122,2°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -155,7°;  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -179,3°;  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -330,4° (unverdünnt) (F., M., *B.* 58, 1754).

**Benzoyl- [d(-)-mandelsäure]-methylester**  $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [d(-)-Mandelsäure]-methylester und Benzoylchlorid in Pyridin in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758; CLOUGH, *Soc.* 127, 2813). — Öl. Kp<sub>1</sub>: 224—225° (CL.); Kp<sub>2</sub>: 165° (F., M.). D<sup>20</sup>: 1,217 (CL.); D<sup>20</sup>: 1,183 (F., M., *B.* 58, 1754).  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -124,8°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -159,9°;  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -184,3°;  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -339,0° (unverdünnt) (F., M.);  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -141,4° (unverdünnt) (CL.).

**Hydrocinnamoyl- [d(-)-mandelsäure]-methylester**  $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1754, 1759). — Krystalle (aus Methanol). F: 34°. D<sup>20</sup>: 1,138 (unterkühlt).  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -98,3°, -105°, -112° und -120,3° (Tetrachloräthan; p = 1, 5, 19,6 und 38,3). Rotationsdispersion im unterkühlten Zustand und in Tetrachloräthan-Lösung: F., M.

**Cinnamoyl- [d(-)-mandelsäure]-methylester**  $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759). — Öl. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Cinnamoyl-dl-mandelsäure-methylester über.

**[d(-)-Mandelsäure]-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 196; E I 85). *B.* Aus dem Silbersalz der d(-)-Mandelsäure und Äthyljodid (WILLSTÄTTER, KUHN, BAMANN, *B.* 61, 892). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 31,3° (W., K., B.), 34° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758). Kp<sub>1</sub>: 137° (F., M.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,128 (CLOUGH, *Soc.* 127, 2812); D<sup>20</sup>: 1,122 (unterkühlt) (F., M., *B.* 58, 1754).  $[\alpha]_{D}^{15}$ : -129,4°;  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -135,7°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -156,4° (unterkühlt) (CL.);  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -100,8°;  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -130,1°;  $[\alpha]_{D}^{40}$ : -149,8°;  $[\alpha]_{D}^{45}$ : -277,5° (unterkühlt) (F., M.);  $[\alpha]_{D}^{45}$ : -117,4° (Methanol; c = 10), -149,6° (1 n-methylalkoholische Natriumbromid-Lösung; c = 10) (CL.);  $[\alpha]_{D}^{45}$ : -197° (Schwefelkohlenstoff; p = 0,4) (RONA, ITELSON-SCHREIBER, *Bio. Z.* 197, 490). Rotationsdispersion in Methanol und methylalkoholischer Natriumbromid-Lösung: CLOUGH. — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther linksdrehendes  $\alpha$ , $\alpha$ -Diäthyl- $\alpha'$ -phenyl-äthylenglykol (McKENZIE, LESSLIE, *B.* 62, 291); bei der analogen Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther entsteht rechtsdrehendes  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -dibenzyl-äthylenglykol (ROGER, McK., *B.* 62, 279). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Esterasen (Lipasen) aus Schweinepankreas: WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 188, 252; RONA, ITELSON-SCHREIBER, *Bio. Z.* 197, 489; aus Schweineleber: W., KUHN, BAMANN, *B.* 61, 894; R., I.-SCH., *Bio. Z.* 197, 484; aus der Leber des Menschen und verschiedener Tiere: BAMANN, *B.* 62, 1543.

**Acetyl- [d(-)-mandelsäure]-äthylester**  $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp<sub>1</sub>: 101°; D<sup>20</sup>: 1,115 (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1754, 1758).  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -97,3°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -126,0°;  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -145,3°;  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -268,7° (unverdünnt).

**Benzoyl- [d(-)-mandelsäure]-äthylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp<sub>2</sub>: 166°; D<sup>20</sup>: 1,152 (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1754, 1758).  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -109,7°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -142,2°;  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -164,2°;  $[\alpha]_{D}^{35}$ : -303,6° (unverdünnt).

**Hydrocinnamoyl- [d(-)-mandelsäure]-äthylester**  $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Kp<sub>1</sub>: 172°; D<sup>20</sup>: 1,119 (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1754, 1759).  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -68,0°;  $[\alpha]_{D}^{25}$ : -89,4°;  $[\alpha]_{D}^{30}$ : -103,2° (unverdünnt).

**Cinnamoyl- [d(-)-mandelsäure]-äthylester**  $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ . Verhält sich wie der entsprechende Methylester (s. o.) (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759).

**[d(-)-Mandelsäure]-butylester**  $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$  (H 196). *B.* Aus d(-)-Mandelsäure und Butylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2187). — Nadeln (aus Petroläther). F: 38,5° (korr.); zersetzt sich bei ca. 110°. D<sup>20</sup>: 1,0536; D<sup>25</sup>: 1,0346; D<sup>30</sup>: 1,0182; D<sup>35</sup>: 0,9983.  $[\alpha]_{D}^{15}$ : -91,77°;  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -78,92° (unverdünnt). Rotationsdispersion ( $\lambda = 670,8$ —435,9  $\mu$ ) zwischen 43,2° und 102,1°: W., CH., N.; vgl. s. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 426 T; *C.* 1928 I, 1748.

**[d(-)-Mandelsäure]-[d-sek.-butylester], [d(-)-Mandelsäure]-ester des rechtsdrehenden Methyläthylcarbinols**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus d(-)-Mandelsäure und d-sek.-Butylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure in siedendem Petroläther (Kp: 75—80°) (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2189). — Kp<sub>0,95</sub>: 88°; zersetzt sich bei 105° bis 110°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,0746; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0623; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,0410; D<sub>4</sub><sup>30</sup>: 1,0209; D<sub>4</sub><sup>35</sup>: 0,9992.  $[\alpha]_{D}^{15}$ : -73,12° (unverdünnt); Rotationsdispersion ( $\lambda = 670,8$ —435  $\mu$ ) zwischen 4° und 91,4°: W., CH., N.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 427 T; *C.* 1928 I, 1748.

**[d(-)-Mandelsäure]-isobutylester**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)$  (H 196). *B.* Aus d(-)-Mandelsäure und Isobutylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2188). — Krystalle (aus Petroläther). F: 35,5°

(korr.). Zersetzt sich oberhalb 105°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0536;  $D_{20}^{25}$ : 1,0337;  $D_{20}^{25}$ : 1,0173;  $D_{20}^{25}$ : 0,9977.  $[\alpha]_D^{25}$ : -102,65°;  $[\alpha]_D^{25}$ : -86,01° (unverdünnt). Rotationsdispersion ( $\lambda = 670,8$ — $435,9 \text{ m}\mu$ ) zwischen 42° und 90°: W., CH., N.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 427 T; C. 1928 I, 1748.

**[d(-)-Mandelsäure]-tert.-butylester**  $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Analog dem d-sek. Butylester (S. 116) (WOOD, CHRISMAN, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 2188). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°. Zersetzt sich oberhalb 95°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0682;  $D_{20}^{25}$ : 1,0520;  $D_{20}^{25}$ : 1,0325 (unterkühlt);  $D_{20}^{25}$ : 1,0146.  $[\alpha]_D^{25}$ : -82,70° (unterkühlt);  $[\alpha]_D^{25}$ : -72,32°. Rotationsdispersion ( $\lambda = 670,8$  bis  $435,9 \text{ m}\mu$ ) zwischen 21° und 78,5°: W., CH., N.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 427 T; C. 1928 I, 1748. — Geht beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator in ein niedrigerschmelzendes und stärker drehendes Produkt über (W., CH., N.).

**[d(-)-Mandelsäure]-l-menthylester**  $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (H 196; E I 86). Bei der Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol Natriumäthylat-Lösung wird sowohl in der Freiheit gesetzte Säure als auch der unverseifte Ester teilweise racemisiert (McKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 685). Bei 2-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad entsteht ein Gemisch von 70% [d(-)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester und 30% [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester; bei der Einw. von 2 Thn. Phosphorpentachlorid in siedendem Chloroform entstehen die beiden Ester im Verhältnis 35:65 (McK., SMITH, *Soc.* 123, 1977, 1978).

**[d(-)-Mandelsäure]-l-bornylester**  $C_{19}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (H 197). Verhält sich bei der partiellen Hydrolyse mit Natriumäthylat-Lösung analog dem l-Menthylester (McKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 686).

**Carbomethoxy-[d(-)-mandelsäure]-chlorid**  $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$ . B. Bei 4-stdg. Erwärmen von Carbomethoxy-[d(-)-mandelsäure] mit Thionylchlorid (McKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 159). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42—43°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -138,1° (Aceton; c = 2,7). — Liefert beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ms-Phenyl-desoxybenzoin.

**[d(-)-Mandelsäure]-amid**  $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 197; E I 86). *Darst.* Durch Schütteln einer Lösung von [d(-)-Mandelsäure]-äthylester in Schwefelkohlenstoff mit bei 0° gesättigtem wäbrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1353). —  $[\alpha]_D^{25}$ : -95,5° (Wasser; c = 1,8), -59,2° (Alkohol; c = 2), -74,8° (Aceton; c = 1,7) (McK., SM.);  $[\alpha]_{435}^{25}$ : -84,2° und -87,1° (Aceton; p = 5 und 12,6), -107,4°, -104,4° und -103,7° (Pyridin + Ameisensäure 1:1; p = 5, 14,6 und 24); Rotationsdispersion in Aceton und in Pyridin + Ameisensäure ( $\lambda = 637$ — $434 \text{ m}\mu$ ): FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1754. — Wird beim Kochen mit wäbr. Alkalilauge allmählich, beim Kochen mit alkoh. Alkalilauge rasch racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung durch alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur: McK., SM.

**[d(-)-Mandelsäure]-äthylamid**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$  (E I 86). Wird durch siedende alkoholische Kalilauge rasch racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung durch alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur: McKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1355, 1359.

**Linksdrehendes  $\alpha$ -Methoxy-phenyllessigsäure-amid, O-Methyl-[d(-)-mandelsäure]-amid**  $C_8H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 86).  $[\alpha]_D^{25}$ : -105,0° (Aceton; c = 4), -107,0° (Alkohol; c = 4) (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1357). — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge rasch racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung durch alkoh. Alkalilauge bei Zimmertemperatur: McK., SM., *Soc.* 121, 1355, 1357.

**[d(-)-Mandelsäure]-nitril, rechtsdrehendes Benzaldehydcyanhydrin**  $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 197; E I 86)<sup>1)</sup>. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Bildung von rechtsdrehendem Benzaldehydcyanhydrin aus Benzaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Emulsin unter verschiedenen Bedingungen: NORDEFELDT, *Bio. Z.* 118, 25; 181, 390; 159, 21; KRIEBLE, WIELAND, *Am. Soc.* 43, 104; vgl. a. ROSENTHALER, *Bio. Z.* 128, 606. — Wird in Lösung bei höherer Temperatur und bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion rasch racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung bei Temperaturen zwischen 0° und 60° und bei  $p_H$ -Werten zwischen 3,6 und 7—8: N., *Bio. Z.* 131, 392—399; 159, 26—28.

**[d(-)-Mandelsäure]-nitril- $\beta$ -d-glucopyranosid, Prunasin, Amygdonitrilglucosid, „l-Mandelnitrilglucosid“**  $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CN$  s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. H 81, 238).

**[d(-)-Mandelsäure]-nitril- $\beta$ -gentiobiosid, [ $\beta$ -Gentiobiosid]-[d(-)-mandelsäure]-nitril, Amygdalin**  $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. Syst. Nr. 4762 G (vgl. H 81, 400).

<sup>1)</sup> Reines [d(-)-Mandelsäure]-nitril wird nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von SMITH (*B.* 64 [1931], 432) und FREUDENBERG, BILLER (*A.* 510 [1934], 239) beschrieben.

c) *Optisch-aktive Mandelsäure-Derivate von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Mercapto-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben rechtsdrehender Dibenzylsulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure(?) durch Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung auf linksdrehende Phenylbromessigsäure anfangs bei 0°, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 359). — Schmilzt bei 80—87°.  $K_{P,1,5}$ : 148—152°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +71,5° (freie Säure in Äther;  $c = 4$ ), +78,9° (Mononatriumsalz in Wasser;  $c = 9$ ), +33,2° (Dinatriumsalz in Wasser;  $c = 5$ ). — Liefert bei der Oxydation mit Brom in 50%iger Essigsäure oder verd. Sodablösung rechtsdrehende  $\alpha$ -Sulfo-phenylessigsäure (Syst. Nr. 1585a).

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Äthylmercapto-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Spaltung von inakt.  $\alpha$ -Äthylmercapto-phenylessigsäure (S. 126) mit Hilfe von (–)- $\alpha$ -Phenäthylamin in Essigester (FIRGER, Dissert. [Lund 1924], S. 73). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 26°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +162,9° (Wasser;  $c = 0,5$ );  $[\alpha]_D^{25}$ : +136,3° (absol. Alkohol;  $c = 3$ ), +169,4° (Aceton;  $c = 3,5$ ). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 5,3 g/l. — Geschwindigkeit der Racemisierung in saurer und alkalischer Lösung: F., Dissert., S. 74, 106, 118. — Salz des (–)- $\alpha$ -Phenäthylamins  $C_8H_{11}N + C_{10}H_{12}O_2S$ . Nadeln (aus Essigester). F: 149—150°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +93,2° (absol. Alkohol;  $c = 3$ ).

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Carboxymethylmercapto-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Spaltung von inakt.  $\alpha$ -Carboxymethylmercapto-phenylessigsäure (S. 127) mit Hilfe von (+)- $\alpha$ -Phenäthylamin; das Salz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Säure bleibt in der Mutterlauge (FIRGER, Dissert. [Lund 1924], S. 79, 80). — Priamen. F: 142—143° (unkorr.). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 15,80 g/l.  $[\alpha]_D^{25}$ : +201,4° (Wasser;  $c = 1,6$ );  $[\alpha]_D^{25}$  ( $c = 6$ ): +248,3° (absol. Alkohol), +241,5° (Aceton), +242,7° (Essigester). — Geschwindigkeit der Racemisierung in saurer und alkalischer Lösung bei 90°: F., Dissert., S. 82, 116. — Salz des (+)- $\alpha$ -Phenäthylamins  $C_8H_{11}N + C_{10}H_{10}O_4S$ . Krystalle (aus Wasser). F: 130,5—131,5° (unkorr.).

**Linksdrehende  $\alpha$ -Carboxymethylmercapto-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 142—143,5° (unkorr.) (FIRGER, Dissert. [Lund 1924], S. 80, 81).  $[\alpha]_D^{25}$  ( $c = 6$ ): –248,5° (absol. Alkohol), –243,2° (Aceton), –243,7° (Essigester). — Geschwindigkeit der Racemisierung in saurer und alkalischer Lösung bei 90°: F.

**Rechtsdrehende Dibenzylsulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure(?)**  $C_{14}H_{14}O_4S = [C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)]_2S(?)$ . *B.* Neben rechtsdrehender  $\alpha$ -Mercapto-phenylessigsäure bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung auf linksdrehende Phenylbromessigsäure, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 359). — Optische Einheitlichkeit fraglich. Prismen (aus Benzol). F: 127—130°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +53,7° (Äther;  $c = 4$ ).

d) **Inakt.  $\alpha$ -Oxy-phenylessigsäure, inakt. Mandelsäure, dl-Mandelsäure**  $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 197; E I 86). *B.* Aus Phenylglyoxylsäure bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in 20%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 148, 311) oder beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und ca. 20%iger Salzsäure auf 90—100° (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* 480, 151). Bildung des Nitrils s. bei diesem, S. 123. — dl-Mandelsäure findet sich im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion von Äthylbenzol oder Acetophenon (THIERFELDER, DAIBER, *H.* 180, 387, 388) und von Methylphenylcarbinol (TH., KLENK, *H.* 141, 15). Inakt.(?) Mandelsäure findet sich in geringer Menge im Harn von Hunden nach Verfütterung von dl- $\alpha$ -Acetamino-phenylessigsäure (KNOOP, BLANCO, *H.* 146, 274). — *Darst.* Aus *o,o*-Dichlor-acetophenon durch kurzes Kochen mit 2*n*-Natronlauge (HOUBER, FISCHER, *B.* 64 [1931], 2644) oder etwa 3-stdg. Erwärmen mit ca. 11%iger Natronlauge auf 60° bis 65° (ASTON, Mitarb., *Org. Synth.* 23 [1943], 49).

**Physikalische Eigenschaften.** Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* 102, 329. Über eine bei 105—106° schmelzende instabile Form vgl. KISHNER, *Ж.* 56, 15; *C.* 1926 I, 909. Mandelsäure scheidet sich aus der heißen gesättigten Lösung in Benzol bei raschem Abkühlen und mehrtägigem Aufbewahren in rhombischen oder monoklinen Krystallen mit 1  $C_6H_6$  aus, die nur bis 32,6—32,7° in Gegenwart von Benzol oder Benzoldampf beständig sind (ZAHN, *R.* 44, 1048; vgl. Kr.).

Bei 19° enthalten 10 cm<sup>3</sup> der gesättigten wäßrigen Lösung 1,265 g, 10 cm<sup>3</sup> der gesättigten Lösung in Benzol 0,00746 g Mandelsäure (SCHILLOW, LEFIN, *Ph. Ch.* 101, 364). Verteilung von dl-Mandelsäure zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 23, 1971; zwischen Wasser und Benzol bei 19°: SCHILLOW, LEFIN; zwischen Wasser und Äther bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* 25, 623; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* 25, 732. Flockende Wirkung des Mandelsäure-Anions auf Eisen (III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Bewegung auf Wasseroberflächen: KARCEAG, ROBOZ, *Bio. Z.* 162, 23; vgl. a. ZAHN,

R. 45, 790. Adsorption an Tierkohle aus wäfr. Lösung: SCHILOV, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 180, 69; Ж. 60, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Aufnahme durch Viscoseite aus wäfr. Lösung: BRASS, FRIE, *Koll.-Z.* 45, 251; C. 1928 II, 1037.

Absorptionsspektrum von Gemischen mit Uranyl nitrat und mit Eisen(III)-chlorid in wäfr. Lösung: GHOSH, MITTAR [MITRA], *J. indian chem. Soc.* 4, 364; 5, 201; C. 1928 I, 649; II, 326. Einfluß von dl-Mandelsäure auf das Drehungsvermögen von Ammonium-dimolybdo-l-malat (E II 8 283): DARMOIS, HONNELAÏTRE, *C. r.* 179, 631; H., *A. ch.* [10] 3, 46. Elektrometrische Titration von Mandelsäure und Mandelsäure-MoO<sub>3</sub>-Gemischen mit Natronlauge: HO, *A. ch.* [10] 3, 67. Depolarisierende Wirkung an Platinanoden bei der Elektrolyse von 10%iger Schwefelsäure: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* 26, 246.

*Chemisches Verhalten.* Die Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten (H 198; E I 87) läßt sich auch durch d- und l-Ephedrin in Alkohol bewirken (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1908). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat (E I 87) in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. 61, 659; C. 1931 II, 428; zur Oxydation mit Permanganat vgl. a. SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 145. Geschwindigkeit der Oxydation durch Brom im Licht und im Dunkeln unter verschiedenen Bedingungen: PURAKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* 5, 724; 6, 376, 387; C. 1929 I, 2954; II, 1897. dl-Mandelsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in 3%iger Salzsäure bei 50—55° und 4 Atm. Druck dl-Hexahydromandelsäure (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* 56, 197). Das trockene Natriumsalz gibt bei 14-stdg. Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd auf 280° unter 84 Atm. Anfangsdruck Phenyllessigsäure und geringere Mengen Cyclohexyllessigsäure; bei längerer Reaktionsdauer erhält man Cyclohexyllessigsäure, Toluol und Methylcyclohexan; bei analoger Behandlung einer wäfr. Lösung des Natriumsalzes entsteht als Hauptprodukt Methylcyclohexan (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* 59, 310, 2029; Ж. 58, 128, 1342). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jod in Benzol erhält man freie Mandelsäure und Benzaldehyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 71).

dl-Mandelsäure kondensiert sich mit Aceton bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, KÖNIGSBERGER, *B.* 56, 2108), von Zinkchlorid (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* 60, 487) oder Phosphorpenytoxyd (SMITH, LINDBERG, *B.* 64 [1931], 511) unter Bildung von

dl-Mandelsäure-isopropylidenätherester  $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup O-C(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \cdot O \end{array}$  (Syst. Nr. 2742). Bei der Einw.

von Mandelsäure auf Phenylisocyanid in Äther entsteht eine Verbindung von N,N'-Diphenylformamidin mit 2 Mol Mandelsäure (PASSERINI, *G.* 52 II, 252). Mandelsäure liefert mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther oder Xylol Triphenyläthylenglykol (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 454).

*Biochemisches Verhalten von aktiver und inaktiver Mandelsäure.* dl-Mandelsäure wird durch Oidium lactis in Gegenwart von Harnstoff unter Bildung von Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure und je nach der Versuchsdauer unter Zurücklassung von schwach rechtsdrehender oder linksdrehender Mandelsäure gespalten (CHIKANO, KITANO, *H.* 164, 222, 223). *Aspergillus niger* und Schizomycoeten zersetzen d(-)-Mandelsäure (CONDELLI, *G.* 51 II, 318). Zur Einw. von Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff (E I 87) vgl. noch CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* 50 II, 41. Mandelsäure reduziert Methylenblau in Gegenwart von ruhendem Bact. prodigiosum oder Bac. faecalis alkaligenes (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* 19, 653) und in Gegenwart von frischem Bact. coli (QU., W., *Biochem. J.* 22, 695). Reduktion von Methylenblau durch Gemische aus Mandelsäure und Milchsäure,  $\alpha$ -Oxy-buttersäure oder Glycerinsäure in Gegenwart von frischem Bact. coli: QU., W., *Biochem. J.* 22, 697; durch Gemische von Mandelsäure und Milchsäure oder Bernsteinsäure in Gegenwart von mit Toluol behandeltem Bact. coli: QU., W., *Biochem. J.* 22, 692.

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 575. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 129; C. 1925 I, 2699. Hemmende Wirkung auf die Keimung von Gras- und Kleesamen: MÜLLER, *C.* 1926 I, 1698.

*Salze der dl-Mandelsäure.* Hydroxylaminsalz  $NH_2 \cdot OH + C_6H_5O_2$ . Kristalle (aus Alkohol + Äther). F: 125° (OSPRE, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Saures Natriumsalz  $NaC_6H_5O_2 + C_6H_5O_2$ . Prismen (aus Wasser) (MCKENZIE, WALKER, *Soc.* 121, 356). — Saures Kaliumsalz. Prismen (aus Wasser) (MCK., W.). — Kupfersalz  $Cu(C_6H_5O_2)_2 + H_2O$  (lufttrocken). Hellblau. Schwer löslich (WARK, *Soc.* 1927, 1754). — Salze der Cuprimandelsäure:  $NaH[Cu(C_6H_5O_2)_2] + 4H_2O$ . B. Aus 1 Mol  $Cu(C_6H_5O_2)_2$  und 2 Mol Natronlauge in Gegenwart von Natriummandelat (W., *Soc.* 1927, 1755). Hellblaue Kristalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Na_2[Cu(C_6H_5O_2)_2] + 2C_6H_5 \cdot OH$ . B. Aus wasserfreiem  $Cu(C_6H_5O_2)_2$  und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol (W., *Soc.* 1927, 1756). Hellblaue Kristalle. Wird bei 90° alkoholfrei, zersetzt sich bei 100° allmählich. —  $Cu[Cu(C_6H_5O_2)_2]$ . Hellblaues Kristallpulver (W.). —  $Ag_2[Cu(C_6H_5O_2)_2]$ . Hellblauer Niederschlag. Wird bei längerem Aufbewahren am Licht dunkel (W.). Bleibt beim Kochen mit Wasser

unverändert. —  $Hg_2[Cu(C_6H_5O_2)_2] + 5H_2O$ . Hellblau. Gibt bei längerem Erhitzen außer dem Krystallwasser auch Quecksilber ab und hinterläßt das Salz  $Cu(C_6H_5O_2)_2$ . —  $Fe_2[Cu(C_6H_5O_2)_2]_3 + 14H_2O$ . Gelblichbraun, krystallinisch (W.). — Natrium-vanadium(III)-salz. Graublau. Löslich in Wasser mit violetter Farbe (I. G. Farbenind., D.R.P. 489573; *Frdl.* 16, 2553). — Uranylsalz  $UO_2(C_6H_5O_2)_2$ . Gelb, mikrokristallin. Zersetzt sich zwischen 210° und 270° (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 262). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

#### Funktionelle Derivate der dl-Mandelsäure.

**O-Äthyl-dl-mandelsäure**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$  (H 201; E I 87). *B.* Beim Behandeln von Trichlormethyl-phenyl-carbinol mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 50).

**Gemisch aus d- und l-Mandelsäure- $\beta$ -gentioblosid, [ $\beta$ -Gentioblosido]-dl-mandelsäure, gewöhnliche Amygdalinsäure**  $C_{20}H_{28}O_{12} = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. Syst. Nr. 4762 G (vgl. H 81, 390).

**Acetyl-dl-mandelsäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (H 202; E I 87). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin Phenyl-essigsäure (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 281).

**Carbäthoxy-dl-mandelsäure**  $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dl-Mandelsäure und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform bei -13° (McKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 158). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 79—82°.

**O-Carboxymethyl-dl-mandelsäure,  $\alpha$ -Phenyl-diglykolsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (S. 121) mit siedender alkoholischer Kalilauge (GODCHOT, *C. r.* 177, 1226). — Sirupöse Flüssigkeit.  $KP_{15}$ : ca. 203° (unter geringer Zersetzung). — Kaliumsalz. Löslich in Alkohol.

**O- $[\alpha$ -Carboxy-äthyl]-dl-mandelsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-diglykolsäure**  $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GODCHOT, *C. r.* 177, 1226). — Nadeln (aus Benzol + Äther). *F.*: ca. 188°. — Neutrales Kaliumsalz. Schwer löslich in Alkohol.

**Dibenzyläther- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-diglykolsäure**  $C_{16}H_{14}O_5 = [C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)]_2O$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GODCHOT, *C. r.* 177, 1225). — Nadeln. Zersetzt sich und schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. — Neutrales Kaliumsalz. Schwer löslich in Alkohol.

**Schwefelsäure-mono- $[\alpha$ -carboxy-benzylester], saures Sulfat der dl-Mandelsäure, Mandelschwefelsäure**  $C_8H_8O_6S = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-Mandelsäure und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* 161, 494, 503). Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von kalter verdünnter Kalilauge auf das saure Sulfat des dl-Mandelsäure-benzylesters (HINTZELMANN, JOACHIMOGLU, OHLE, *Bio. Z.* 164, 128). — Das Kaliumsalz wird durch die in der Takadiastase vorkommende Sulfatase nicht hydrolysiert (N., W.). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (N., W.).

**dl-Mandelsäure-methylester**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 202). *F.*: 57° (DANTLOW, *Ж.* 58, 150; *C.* 1926 II, 2300, 52,5° (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 50; R., ITELSOHN-SCHRECHTER, *Bio. Z.* 197, 489).  $KP_{25}$ : 150° (D.). — Liefert beim Erhitzen mit je 1 Mol 1,3-Dinitro-benzol und Chinolin und überreichlichem Kupfer(II)-oxyd auf 185—190° Benzaldehyd, Benzoesäure und große Mengen Harz (ZETTSCH, ZALA, *Helv.* 9, 290). Gibt mit p-Tolylmagnesiumbromid in Äther  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -di-p-tolyl-äthylenglykol und andere Produkte (DANTLOW). — Wird durch Esterase (Lipase) aus Meerschweinchen Serum, Schweinepankreas und menschlicher Leber unter bevorzugter Bildung von d(-)-Mandelsäure, durch Lipase aus Schweineleber und Rinderleber und durch Takaeesterase unter bevorzugter Bildung von l(+)-Mandelsäure gespalten (R., A., *Bio. Z.* 181, 64, 67; vgl. R., I.-SCH., *Bio. Z.* 197, 487). Geschwindigkeit der Spaltung durch verschiedene Esterasen und Einfluß verschiedener Alkaloide und von Adrenalin, Atoxyl und Trypaflavin auf die Geschwindigkeit der Spaltung durch Esterasen: R., A., *Bio. Z.* 181, 63 70, 72, 75, 77.

Verbindung mit Zirkon(IV)-chlorid  $2C_9H_{10}O_3 + ZrCl_4$ . Schuppen (aus Äther). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur (JANTSCH, *J. pr.* [2] 115, 18). —  $ZrCl_2(C_9H_{10}O_3)_2$ . Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol (J.). Zersetzt sich beim Erwärmen auf 70°.

**O-Methyl-dl-mandelsäure-methylester**  $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 202; E I 88). *B.* Beim Kochen von Phenylbrommalonsäure-dimethylester mit Natriummethylat-Lösung (CABOTTERS, *Am. Soc.* 48, 3193). — Wird durch Esterase (Lipase) aus Schweinepankreas

unter Bildung von linksdrehender, durch Esterase aus Schweineleber und Schweinemagen sowie durch Takaesterase unter Bildung von rechtsdrehender Säure gespalten (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 138, 250; WI., KUMAGAWA, *H.* 146, 162, 157; WI., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 164, 166).

**Acetyl-dl-mandelsäure-methylester**  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp_2$ : 100° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758).

**Benzoyl-dl-mandelsäure-methylester**  $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Methanol).  $F$ : 76° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758).

**Hydrocinnamoyl-dl-mandelsäure-methylester**  $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dl-Mandelsäure-methylester und Hydrocinnamoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759). — Krystalle (aus Methanol).  $F$ : 65°.

**Cinnamoyl-dl-mandelsäure-methylester**  $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dl-Mandelsäure-methylester und Cinnamoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758). Bei der Destillation von Cinnamoyl-d(—)-mandelsäure-methylester unter vermindertem Druck ( $F$ , M.). — Krystalle (aus Methanol).  $F$ : 81°.

**dl-Mandelsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 202; E I 88). *B.* Bei der Reduktion von Phenylglyoxylsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol bei 20° oder besser bei Siedetemperatur (STEINKOFF, WOLFRAM, *A.* 430, 148, 150). — Käufliche Präparate können Phenylglyoxylsäure-äthylester enthalten; Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Petroläther (WILLSTÄTTER, Mitarb., *H.* 167, 304). —  $F$ : 34° (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 50). Löslichkeit in Petroläther ( $Kp$ : 42—62° und  $Kp$ : 80—100°): PRINS, *R.* 42, 26. — dl-Mandelsäure-äthylester wird durch Esterase (Lipase) aus Schweinepankreas unter Bildung von linksdrehender, durch Esterase aus Schweineleber und Schweinemagen und durch Takaesterase unter Bildung von rechtsdrehender Mandelsäure gespalten (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 138, 250; WI., HAUBOWITZ, *Me.*, *H.* 140, 222; WI., KUMAGAWA, *H.* 146, 157; WI., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 162, 164, 166; WI., KUHN, BAMANN, *B.* 61, 892; RONA, ITELSOHN-SCHECHTER, *Bio. Z.* 197, 484, 489). l(+)-Mandelsäure tritt auch bei der Spaltung von dl-Mandelsäure-äthylester durch Esterasen aus der Leber von Menschen, Schafen und Hunden auf, während bei der Einw. von Kaninchenleber-Esterase d(—)-Mandelsäure entsteht (BAMANN, *B.* 62, 1547). Bei Änderung der Substratkonzentration kann sich die Konfigurationspezifität umkehren, so daß bei der Einw. von Esterase aus menschlicher Leber d(—)-Mandelsäure, bei der Einw. von Esterase aus Kaninchenleber l(+)-Mandelsäure bevorzugt gebildet wird (WI., BAMANN, W.-Gr., *H.* 173, 164; BA., *B.* 62, 1547). Geschwindigkeit der Spaltung durch Esterasen s. in den vorstehend zitierten Arbeiten; vgl. a. WILLSTÄTTER, Mitarb., *H.* 167, 306; RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 72.

**Benzoyl-dl-mandelsäure-äthylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 88).  $Kp_2$ : 166° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1758).

**Hydrocinnamoyl-dl-mandelsäure-äthylester**  $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Flüssigkeit.  $Kp_2$ : 182° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759).

**Cinnamoyl-dl-mandelsäure-äthylester**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Analog Cinnamoyl-dl-mandelsäure-methylester s. o. (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759). — Krystalle (aus Petroläther).  $F$ : 59°.

**O-Carbäthoxymethyl-dl-mandelsäure-äthylester,  $\alpha$ -Phenyl-diglykolsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des dl-Mandelsäure-äthylesters und Chloressigsäureäthylester in Äther (GODCHOT, *C. r.* 177, 1226). — Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : ca. 182—184°.  $D_{21}^4$ : 1,127.  $n_D^{20}$ : 1,4925.

**O-[ $\alpha$ -Carbäthoxy-äthyl]-dl-mandelsäure-äthylester,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-diglykolsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des dl-Mandelsäure-äthylesters und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in Äther (GODCHOT, *C. r.* 177, 1225). — Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : ca. 180—190° (unter teilweiser Zersetzung).

**Dibenzyläther- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-diglykolsäure-diäthylester**  $C_{20}H_{24}O_5 = [C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2O$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des dl-Mandelsäure-äthylesters und dl-Phenylbromessigsäure-äthylester in Äther (GODCHOT, *C. r.* 177, 1225). — Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation auch unter vermindertem Druck.

**dl-Mandelsäure-isomylester**  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von dl-Mandelsäure mit isomylalkoholischer Salzsäure (RONA, AMMON, *Bio. Z.* 181, 50). — Öl.  $Kp_{11}$ : 172°. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Takaesterase: R., A., *Bio. Z.* 181, 72.

**[dl-Mandelsäure]-l-menthylester**  $C_{15}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (H 203; E I 89). Geht bei der Einw. von Spuren Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung langsam unter Abnahme der Drehung in ein Gemisch aus 54% [l(+)-Mandelsäure]-l-menthylester und 46% [d(—)-Mandelsäure]-l-menthylester über (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 900, 908). Bei 2-stdg. Kochen mit Thionyl-



chlorid oder Kochen mit  $PCl_5$  in Chloroform oder Erhitzen mit  $PCl_5$  erst auf dem Wasserbad, dann auf 135—140° und nachfolgendem Verseifen der Reaktionsprodukte mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man schwach linksdrehende Phenylchloroessigsäure (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1821, 1822; MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1968, 1975, 1977).

**dl-Mandelsäure-benzylester, Benzylmandelat**  $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz der Mandelsäure und Benzylchlorid (BASE, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 7; C. 1923 III, 41). — Schuppen. F: 93° (unkorr.) (B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B.). — Wird durch 0,2 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei ca. 25° innerhalb 30 Min. vollständig hydrolysiert (HINTZELMANN, JOACHIMOGLU, OHLE, *Bio. Z.* 164, 127). — Pharmakologisches Verhalten: MACHT, C. 1923 III, 1240; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 576.

**Saures Sulfat des dl-Mandelsäure-benzylesters, Benzylmandelatschwefelsäure**  $C_{15}H_{14}O_6S = C_6H_5 \cdot CH(O-SO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dl-Mandelsäure-benzylester und Chlorsulfonsäure in Pyridin, erst bei -10°, dann bei Zimmertemperatur (Auguste-Victoria-Apotheke REHWALD & WEISS, OHLE, D.R.P. 441463; C. 1927 I, 2949; *Frdl.* 15, 1508). — Das Natriumsalz zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Mandelsäure, Benzylalkohol und Schwefelsäure (HINTZELMANN, JOACHIMOGLU, OHLE, *Bio. Z.* 164, 128). Wird durch kalte verdünnte Kalilauge sehr rasch in Benzylalkohol und das Kaliumsalz der Mandelschwefelsäure (S. 120) zerlegt; 0,02 n-Natronlauge bewirkt bei Zimmertemperatur innerhalb 30 Min. vollständige Verseifung (H., J., O.). — Pharmakologisches Verhalten: H., J., O., *Bio. Z.* 164, 130. Das Natriumsalz schmeckt stark und anhaltend bitter (H., J., O., *Bio. Z.* 164, 134). Über therapeutische Anwendung (in Form des Natriumsalzes) vgl. HEGER, *Dtsch. med. Wöchr.* 52 [1926], 1476; VIGELIUS, *Therap. Gegenw.* 67 [1926], 431; KÖNIG, *Zbl. inn. Med.* 48 [1927], 1016; PERLMANN, *Med. Klinik* 24 [1928], 221; vgl. a. WOLTER, *Pharm. Ztg.* 71, 923; C. 1926 II, 1439; WOBBE, *Ar.* 1927, 430. — Natriumsalz  $NaC_{15}H_{13}O_6S + H_2O$ , Betilon. Nadeln (aus Alkohol + Äther oder Aceton + Benzol); wird im Vakuum über Calciumchlorid allmählich krytallwasserfrei; die wasserfreie Substanz ist sehr hygroscopisch. Schmilzt bei 106°, zersetzt sich gegen 200° (HINTZELMANN, JOACHIMOGLU, OHLE, *Bio. Z.* 164, 128). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser (Aug.-Vict.-Apotheke). — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser (Aug.-Vict.-Apotheke). — Bariumsalz  $Ba(C_{15}H_{13}O_6S)_2 + 6H_2O$ . Nadeln. Verliert im Vakuum über Calciumchlorid 5  $H_2O$ ; das letzte Molekül Wasser wird selbst im Hochvakuum über Phosphor-pentoxid bei 80° nicht abgegeben. Schmilzt bei 90° im Krystallwasser, zersetzt sich bei ca. 160° (H., J., O.). 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 1,5 g wasserhaltiges Salz (Aug.-Vict.-Apotheke); leicht löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Aceton (H., J., O.). — Strychninsalz. Stäbchen (aus Alkohol). F: 212—214° (Zers.) (H., J., O.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Bruceinsalz  $C_{22}H_{22}O_6N_2 + C_{15}H_{14}O_6S$ . Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 212° (Zers.) (H., J., O.). Sehr schwer löslich in Wasser.

**Glycerin-mono-dl-mandelat, dl-Mandelsäure-mono-glycerid**  $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(OH)_2$ . B. Aus dl-Mandelsäure und Glycerin in Gegenwart von etwas Kupferulfat (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 188, 253). — Sirup. — Wird durch Esterase aus Schweineleber unter Bildung von rechtsdrehender Mandelsäure, durch Esterase aus Schweinepankreas unter Bildung von linksdrehender Mandelsäure gespalten (W., M., *H.* 188, 250).

**Carbomethoxy-dl-mandelsäurechlorid**  $C_{10}H_{10}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH(COCl) \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 89). B. Beim Erwärmen von Carbomethoxy-dl-mandelsäure mit Thionylchlorid (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 157). — F: 39—40°. — Liefert beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel oder in Schwefelkohlenstoff, auch in Gegenwart von Pyridin, ms-Phenyl-desoxybenzoin. Gibt beim Eintragen in überschüssige Phenylmagnesiumbromid-Lösung Triphenyläthylglykol, während bei umgekehrter Arbeitsweise ein öliges Produkt erhalten wird.

**Carbäthoxy-dl-mandelsäurechlorid**  $C_{11}H_{12}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH(COCl) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Carbäthoxy-dl-mandelsäure und Thionylchlorid (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 158). — Gibt beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ms-Phenyl-desoxybenzoin.

**dl-Mandelsäure-amid**  $C_8H_8O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 204; E I 89). Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur dl-Phenylchloroacetamid (BERGMANN, MCKELLY, *H.* 140, 143).

**dl-Mandelsäure-propylamid**  $C_{11}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Benzoyl-dl-mandelsäure-propylamid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PASSERINI, *G.* 58, 828). — Blättchen (aus Wasser). F: 64—65°. — Liefert bei längerem Kochen mit 25%iger Kalilauge Mandelsäure und Propylamin.

**N.N'-Benzyliden-bis-dl-mandelsäureamid**  $C_{22}H_{22}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf höherschmelzendes oder niedrigerschmelzendes



N.N'-Benzyliden-bis-[benzoyl-dl-mandelsäureamid] (s. u.) (INGHAM, *Soc.* 1927, 696, 697). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°.

N-Benzyliden-dl-mandelsäureamid  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  (H 204). B. Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Einw. von Benzaldehyd auf dl-Mandelsäurenitril in Gegenwart von wenig wäbr. Kalilauge ohne Lösungsmittel oder in Äther (INGHAM, *Soc.* 1927, 696).

N-[4-Nitro-benzyliden]-dl-mandelsäureamid  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Neben 5-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol einer Lösung von je 1 Mol dl-Mandelsäurenitril und 4-Nitro-benzaldehyd in Chloroform mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, NENITZESCU, ANGULESCU, *C.* 1929 I, 2187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

Benzoyl-dl-mandelsäureamid  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 205; E I 90). B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine feuchte ätherische Lösung von Benzoyl-dl-mandelsäurenitril (INGHAM, *Soc.* 1927, 697).

Benzoyl-dl-mandelsäure-propylamid  $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Propylisocyanid, Benzaldehyd und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* 56, 827). — Krystalle (aus Äther). F: 117—119°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge dl-Mandelsäure-propylamid.

N.N'-Benzyliden-bis-[benzoyl-dl-mandelsäureamid]  $C_{27}H_{23}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH]_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ .

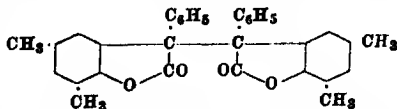
a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Sättigen einer Lösung von je 1 Mol Benzoyl-dl-mandelsäurenitril und Benzaldehyd in feuchtem Äther mit Chlorwasserstoff (INGHAM, *Soc.* 1927, 694, 696). In geringer Menge beim Schmelzen von überschüssigem Benzoyl-dl-mandelsäureamid mit Benzaldehyd bei 140—160° (I., *Soc.* 1927, 697). — F: 250—251°. Unlöslich in Aceton, Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge N.N'-Benzyliden-bis-[dl-mandelsäureamid]. Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen; bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure und nachfolgendem Verdünnen der Lösung erfolgt Spaltung in Benzoesäure, Mandelsäure, Benzaldehyd und Ammoniak.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224° (INGHAM, *Soc.* 1927, 696). Schwer löslich in Alkohol. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge und gegen Schwefelsäure wie die höherschmelzende Form.

$\alpha$ -Phenyl-diglykolsäure-diamid  $C_{10}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei mehrtägigem Aufbewahren des Diäthylesters (S. 121) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 15° (GODCHOR, *C. r.* 177, 1226). — Krystallaggregate (aus Aceton). F: ca. 159—160°. Schwer löslich in Äther und Benzol.

dl-Mandelsäurenitril, Benzaldehydcyanhydrin  $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 206; E I 90). B. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_5 \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$  in wäbr. Alkohol bei 17—18° und verschiedenem  $p_H$ , auch in Gegenwart von Emulsin: NORDEFELDT, *Bio. Z.* 118, 22; 187, 490; Gleichgewicht der Reaktion in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. Entsteht neben Benzamid bei der Einw. einer wäbr. Lösung von Natriumcyanid und Ammoniumchlorid auf Benzil in Äther unter Kühlung mit Wasser (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 490) und bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf Benzil-bis-cyanhydrin (D., H., *J. biol. Chem.* 55, 491). — Darstellung aus Benzaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (vgl. ULTÉE, *R.* 28, 254; H 197): HARTUNG, *Am. Soc.* 50, 3372. — F: 20° (HARTUNG). Elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (bei 20°) eines nicht ganz einheitlichen Präparats: BREDIG, *Z. ang. Ch.* 86, 456, 457.

Mandelsäurenitril liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in alkoh. Salzsäure  $\beta$ -Phenäthylamin und ein nicht näher untersuchtes nichtbasisches Nebenprodukt (HARTUNG, *Am. Soc.* 50, 3373). Beim Erwärmen mit wenig Brom auf dem Wasserbad entstehen geringe Mengen Benzoylcyanid (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 446). Zur Konstitution des bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther (H 206) entstehenden Oxo-diphenyl-dihydropyrazins (Isoindileucins; vgl. H 24, 225) vgl. noch BUSCH, FOERST, *J. pr.* [2] 119, 288; vgl. indessen GASTALDI, *G.* 51 I, 252. Beim Erhitzen mit 4-Oxy-m-xylol und 73%iger Schwefelsäure auf 100° entsteht 2.2'-Dioxo-5.7.5'.7'-tetramethyl-3.3'-diphenyl-dicumaranyl-(3.3') (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2776) (LÖWENBEIN, FOLBERTH, *B.* 58, 602, 609). Ausbeuten an N-Benzyliden-mandelsäureamid und 2.5-Diphenyl-oxazol bei der Einw. von Benzaldehyd und Chlorwasserstoff in Äther (H 206) unter verschiedenen Bedingungen: INGHAM, *Soc.* 1927, 696; Zusatz von Zinkchlorid verhindert die Bildung von 2.5-Diphenyl-oxazol, Zusatz von Thionylchlorid verhindert die Bildung von N-Benzyliden-mandelsäureamid; bei Anwendung geringer Mengen Kalilauge als Katalysator entsteht N-Benzyliden-mandelsäureamid in nahezu theoretischer Ausbeute, während



2.5-Diphenyl-oxazol nicht oder nur in Spuren erhalten wird (I.). Über analoge Reaktionen mit anderen aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther vgl. MRNOVIC, NENITZESCU, ANGELSCU, *C.* 1929 I, 2186. Mandelsäurenitril liefert beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure Benzoin (ASAHNA, TERASAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 494, S. 219; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3028).

Wird durch Preßsaft aus Kalbaleber unter Bildung von inakt. Mandelsäure und Ammoniak gespalten (v. EULER, *Ark. Kemi* 9, Nr. 47, S. 4; *C.* 1928 I, 714). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 577.

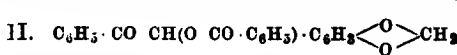
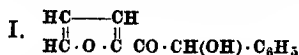
**Inakt. Benzaldehyd-bis- [α-cyan-benzylacetal], Benzyliden-bis-dl-mandelsäurenitril**  $C_{22}H_{18}O_8N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O]_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$  (H 207; E I 91). Vgl. dazu STOLLÉ, *B.* 58, 975; BAKER, *New, Soc.* 1930, 1274. — F: 198° (B., N.).

**Gemisch aus d- und l-Mandelsäure-nitril-β-gentloblosid, Isoamygdalin, Glucoprulaurasin**  $C_{30}H_{27}O_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  s. Syst. Nr. 4762 G (vgl. H 81, 404).

**Acetyl-dl-mandelsäurenitril**  $C_{10}H_8O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 207; E I 91).  $K_{P_{10}}$ : 134,5—135° (korr.) (KINDLER, *Ar.* 1927, 396). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in alkoh. Salzsäure β-Phenäthylamin (HARTUNG, *Am. Soc.* 50, 3374).

**Benzoyl-dl-mandelsäurenitril**  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 207; E I 91). B. Bei längerem Erhitzen von Benzil-bis-cyanhydrin oder von Benzil und wasserfreier Blausäure auf 120—125° (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1524, 1528). Aus dl-Mandelsäurenitril und Benzoylcyanid bei 20-stdg. Erhitzen auf 120° (L.). — F: 61°.  $K_{P_{10}}$ : 200°;  $K_{P_5}$ : 175—180°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, schwer in kaltem Methanol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280—285° unter Gasentwicklung (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1528). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in alkoh. Salzsäure β-Phenäthylamin (HARTUNG, *Am. Soc.* 50, 3373). Wird bei längerem Kochen mit starker Salzsäure nur wenig verändert; gibt beim Kochen mit 6n-Natronlauge sehr langsam, beim Erwärmen mit 85%iger Schwefelsäure quantitativ Ammoniak ab (L.). Benzoyl-dl-mandelsäurenitril gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther bei Gegenwart von Feuchtigkeit Benzoyl-dl-mandelsäureamid; bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes, zähflüssiges Öl, das beim Kochen mit wäbr. Alkohol in Benzoyl-dl-mandelsäureamid übergeht (INGHAM, *Soc.* 1927, 697). Gibt beim Behandeln mit Kotarnin oder Natriumäthylat in Alkohol Benzoinbenzoat, Äthylbenzoat und geringe Mengen Benzylbenzoat (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 105 [1914], 1464; GREENE, R. R., *Soc.* 121, 2187; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1528). Beim Sättigen einer äther. Lösung von je 1 Mol Benzoyl-dl-mandelsäurenitril und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff erhält man höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes N.N'-Benzyliden-bis-[benzoyl-dl-mandelsäureamid] (S. 123) (L., *Soc.* 1927, 696). Bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung erhält man Benzoinbenzoat, etwas Benzoin und Äthylbenzoat (GREENE, ROBINSON, *Soc.* 121, 2186); bei der analogen Umsetzung mit Anisaldehyd erhält man je nach den Bedingungen 4-Methoxy-benzoin-benzoat  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder geringe Mengen 4'-Methoxy-benzoin-benzoat  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder Gemische dieser Verbindungen (G., R., *Soc.* 121, 2189; G., *Soc.* 1926, 329, 333). Einw. von Furfurol ergibt je nach den Bedingungen wechselnd zusammengesetzte Gemische von Benzoinbenzoat und Furoinbenzoat; bei sehr langsamem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung zu einer alkoh. Lösung von Benzoyl-dl-mandelsäurenitril und Furfurol wurde ausschließlich Benzfuroin (Formel I; Syst. Nr. 2512) erhalten (G., *Soc.* 1926, 332). Benzoyl-dl-mandelsäurenitril gibt mit



Piperonal in Natriumäthylat-Lösung 3'.4'-Methylenedioxy-benzoin-benzoat (Formel II; Syst. Nr. 2809) (G., R., *Soc.* 121, 2190; G., *Soc.* 1926, 336).

**dl-Mandelsäure-amldoxim, Phenylloxäthylenamidoxim**  $C_7H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH) \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$  (H 208). B. Durch Umsetzung von Benzaldehyd-Natriumdisulfid mit Hydroxylamin-Lösung und Kaliumcyanid in der Kälte (FEIGL, SIEBER, SINGER, *B.* 58, 2300). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Kupfersalz  $CuC_6H_5O_2N_2$ . Grün. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ammoniak; wird durch Säuren zersetzt (F., S., S., *B.* 58, 2294, 2297).

#### Substitutionsprodukte der dl-Mandelsäure.

**Inakt. 2-Chlor-α-oxy-phenyleisigsäure, 2-Chlor-dl-mandelsäure**  $C_7H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-dl-mandelsäure-nitril durch Verseifung mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (KARBER, *Helv.* 4, 144) oder durch Umsetzung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in Äther, Hydrolyse mit Wasser und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit siedender

wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 283; vgl. KNOBB, *B.* 87 [1904], 3173). — Krystalle (aus Benzol). F: 84—85° (KA.). Löslich in Alkohol, Äther und Wasser (KA.).

**Acetyl-2-chlor-dl-mandelsäure**  $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Chlor-dl-mandelsäure und Acetylchlorid (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 283). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in siedendem Tetralin 2-Chlor-phenyllessigsäure<sup>1)</sup>).

**2-Chlor-dl-mandelsäure-nitril, 2-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$  (E I 92). *B.* Durch Umsetzung von 2-Chlor-benzaldehyd mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther (KARBER, *Helv.* 4, 144). Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_4Cl \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

**3-Chlor-dl-mandelsäure-nitril, 3-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$ . *B.* Durch Behandeln von 3-Chlor-benzaldehyd mit konz. Kaliumcyanid-Lösung in kaltem Eisessig (HELLER, SPIELMEYER, *B.* 58, 840 Anm. 1). Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_4Cl \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. — Ölig.

**4-Chlor-dl-mandelsäure-nitril, 4-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 210). Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_4Cl \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

**Inakt. 4-Brom- $\alpha$ -oxy-phenyllessigsäure, 4-Brom-dl-mandelsäure, 4-Brom-phenylglykolsäure**  $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 210). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Brom-benzaldehyd bei der Einw. von verd. Alkalien auf Trichlormethyl-[4-brom-phenyl]-carbinol (HÄBERT, *Bl.* [4] 27, 53). — F: 118°.

**Inakt. 2-Nitro- $\alpha$ -oxy-phenyllessigsäure, 2-Nitro-dl-mandelsäure**  $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 210; E I 92). Gibt mit Formaldehyd und Piperidin in wäßr. Lösung  $\beta$ -Piperidino- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* 58, 2662).

**Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäure-amid**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 211; E I 92).

H 211, Z. 30 v. o. statt „SnCl<sub>2</sub> in Äther“ lies „SnCl<sub>2</sub> und Salzsäure in Alkohol“.

**2-Nitro-dl-mandelsäure-nitril, 2-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 211; E I 93). *B.* Gleichgewicht der Reaktion  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. — Darstellung aus 2-Nitro-benzaldehyd, Natriumdisulfid und Kaliumcyanid (vgl. H 210 im Artikel 2-Nitro-mandelsäure): REISSERT, HESSERT, *B.* 57, 966; aus 2-Nitro-benzaldehyd und konz. Kaliumcyanid-Lösung in Eisessig: HELLER, SPIELMEYER, *B.* 58, 835 Anm. 5. — F: 95—97° (BELL, HENRY, *Soc.* 1928, 2226). — Beim Sättigen einer äther. Lösung mit Chlorwasserstoff entsteht 3-Oxo-2,5-bis-[2-nitro-phenyl]-3,4-dihydro-pyrazin (H., SP., *B.* 58, 838). Liefert mit Anilin in Gegenwart von wenig Natriumacetat in Alkohol bei Zimmertemperatur 2-Phenyl-3-cyan-indazol-1-oxyl  $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CN) \\ N(O) \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_5$  (H., SP., *B.* 58, 835). Gibt mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (H., SP., *B.* 58, 837).

Verbindung  $C_{16}H_{16}O_5N_4$  oder  $C_{16}H_{16}O_5N_4$  (H 211; vgl. H 211 Anm.). Die freie Base ist sehr unbeständig; die Krystalle zerfallen zu einem amorphen Pulver und färben sich auch im Vakuum rasch rot; löst sich nach mehrstündigem Aufbewahren im Vakuum nur noch teilweise in Salzsäure (REISSERT, HESSERT, *B.* 57, 968). Das salzsaure Salz gibt beim Erwärmen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure auf 50° Anthroxansäureäthylester, Anthroxansäureamid und Isatin (HELLER, *B.* 57, 1502). Das salzsaure Salz gibt beim Verreiben mit 2n-Sodalösung ein rotbraunes Produkt, das sich auf Zusatz von 2n-Natronlauge vorübergehend löst und anschließend in Isatin- $\alpha$ -imid übergeht (R., HESS., *B.* 57, 969).

**Inakt. 3-Nitro- $\alpha$ -oxy-phenyllessigsäure, 3-Nitro-dl-mandelsäure**  $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 212; E I 93). *B.* Zur Bildung durch Hydrolyse des Nitrils mit Salzsäure (E I 93) vgl. BRODE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2204. Beim Kochen von des 3-Nitro-benzaldehyd, Phenylisocyanid und Benzoesäure entstehendem Benzoyl-3-nitro-dl-mandelsäure-amid mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PASSERINI, *G.* 54, 538). — F: 119° (P.).

**3-Nitro-dl-mandelsäure-nitril, 3-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Zur Bildung aus 3-Nitro-benzaldehyd und Kaliumcyanid in Eisessig (HELLER, *B.* 46, 3976; E I 93 im Artikel 3-Nitro-dl-mandelsäure) vgl. BRODE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2204. Gleichgewicht der Reaktion  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igem

<sup>1)</sup> Der im Original für diese Verbindung angegebene Schmelzpunkt (137°) beruht wohl auf einem Irrtum.

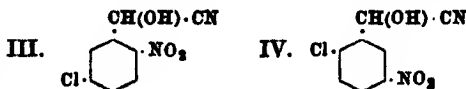
Alkohol bei 20°; LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-dl-mandelsäure-nitril in Äther + Benzol erhält man eine bei 95—99° (Zers.) schmelzende Substanz, die beim Aufbewahren oder Kochen mit Methanol oder Alkohol in 3-Oxo-2.5-bis-[3-nitro-phenyl]-3.4-dihydro-pyrazin (Formel I) und 2.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-oxazol



(Formel II) übergeht; die Verbindungen I und II bilden sich unmittelbar, wenn man der Lösung in Äther + Benzol außerdem 3-Nitro-benzaldehyd zusetzt; bei Anwendung von Benzaldehyd erhält man an Stelle der Verbindung II 2-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-oxazol (INGHAM, *Soc.* 1927, 699). Gibt bei Gegenwart von wenig Kaliumcyanid in Alkohol mit Anilin gelbes und farbloses 3-Nitro- $\alpha$ -anilino-phenyl-essigsäure-nitril (HELLER, SPIELMEYER, *B.* 58, 839), mit *o*-, *m*- und *p*-Toluidin gelbe und farblose 3-Nitro- $\alpha$ -toluidino-phenylessigsäure-nitrile sowie 3-Nitro-benzaldehyd-tolylimide (H., SCHÜTZ, *B.* 60, 911). Liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (H., Sp., *B.* 58, 835, 838).

4-Nitro-dl-mandelsäurenitril, 4-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin  $C_8H_7O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (E I 93). Gleichgewicht der Reaktion  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + HCN \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  in 96%igen Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Nitro-dl-mandelsäurenitril und 4-Nitro-benzaldehyd in Benzol + Äther entstehen 3-Oxo-2.5-bis-[4-nitro-phenyl]-3.4-dihydro-pyrazin (Formel I) und geringere Mengen 2.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-oxazol (Formel II) (INGHAM, *Soc.* 1927, 699). Reagiert mit Anilin unter Bildung hochmolekularer Produkte (FRITSCH, zit. bei HELLER, SPIELMEYER, *B.* 58, 840). Liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon und andere Produkte (H., Sp., *B.* 58, 838).

5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäure-nitril, 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-cyanhydrin  $C_8H_7O_3N_2Cl$ , Formel III (E I 93). Reagiert mit Anilin analog 2-Nitro-dl-mandelsäurenitril (S. 125) (HELLER, SPIELMEYER, *B.* 58, 837).



6-Chlor-3-nitro-dl-mandelsäure-nitril, 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd-cyanhydrin  $C_8H_7O_3N_2Cl$ , Formel IV. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd und Kaliumcyanid in 80%iger Essigsäure (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 15). — Schuppen (aus Benzol). F: 124°. Im allgemeinen leicht löslich. — Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung einer bei 303° schmelzenden, aus Eisessig in Nadeln kristallisierenden Substanz.

#### Schwefelanaloga der dl-Mandelsäure.

Inakt.  $\alpha$ -Äthylmercapto-phenylessigsäure  $C_{10}H_{11}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Umsetzung von inakt. Phenylbromessigsäure mit Äthylmercaptan in alkal. Lösung (FRÖBE, *Dissert.* [Lund 1924], S. 69). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37—38°. Die bei 25° gesättigte wäBr. Lösung enthält 5,48 g in 1 Liter; ziemlich schwer löslich in kaltem Petroläther, ziemlich leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich mit Hilfe von rechts- oder linksdrehendem  $\alpha$ -Phenäthylamin in die opt.-akt. Komponenten (vgl. S. 118) zerlegen. — Die neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid farblose, mit Eisenchlorid gelbe, mit Kupfersulfat hellgrüne Niederschläge. — Calciumsalz  $Ca(C_{10}H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$ . Krystallaggregate. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

$\alpha$ -Phenylmercapto-phenylessigsäure, Phenyl-[ $\alpha$ -carboxy-benzyl]-sulfid  $C_{14}H_{13}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der inakt. Phenylchloroessigsäure und Natriumthiophenolat in absol. Methanol (FUCHS, *M.* 53/54, 441). — F: 102—103°.

$\alpha$ -Phenylsulfon-phenylessigsäure, Phenyl-[ $\alpha$ -carboxy-benzyl]-sulfoxyd  $C_{14}H_{13}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Diphenylsulfoxyd mit Natriumbenzyl in Toluol oder von Phenylbenzylsulfoxyd mit Natriumphenyl in Benzol und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Kohlendioxyd (FUCHS, *M.* 53/54, 440). Bei vorsichtiger Oxydation von  $\alpha$ -Phenylmercapto-phenylessigsäure mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder Aceton (F., *M.* 53/54, 441). — Krystalle (aus Aceton oder Methylacetat). Zersetzt sich bei 142—143°. Schwer löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Wasser; wird durch warmes Wasser zersetzt. — Bei der thermischen Zersetzung entstehen Phenylglyoxylsäure, Thiophenol bzw. Diphenyldisulfid und andere Produkte.

$\alpha$ -Phenylsulfen-phenylessigsäure, Phenyl-[ $\alpha$ -carboxy-benzyl]-sulfen  $C_{14}H_{13}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von  $\alpha$ -Phenylmercapto-phenylessigsäure oder  $\alpha$ -Phenylsulfon-phenylessigsäure mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FUCHS, *M.* 53/54, 441). — Zersetzt sich bei 142—143° unter Bildung von Phenylbenzylsulfon.

**Inakt.  $\alpha$ -Carboxymethylmercapto-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Umsetzung von inakt. Phenylbromessigsäure mit Thioglykolsäure in alkal. Lösung (FITZGER, Dissert. [Lund 1924], S. 77). — Nadeln (aus Wasser). F: 132—133° (unkorr.). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 11,28 g in 1 Liter; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Löst sich mit Hilfe von rechtsdrehendem  $\alpha$ -Phenäthylamin in die opt.-akt. Komponenten (S. 118) spalten. — Die neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat farblose Niederschläge, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz  $BaC_{10}H_8O_4S + H_2O$ . Prismen. Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser.

**$\alpha$ -Mercapto-phenylacetonitril,  $\alpha$ -Mercapto-benzylcyanid, Phenylacetonitrilmercaptan**  $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CN$ . Zeigt bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol doppeltes Mol.-Gew. — *B.* Durch Umsetzung von inakt. Phenylchloracetonitril mit Natriumhydrosulfid in wäßr. Alkohol (KREYOW, PANTSCHENKO, *ж.* 61, 1988; *C.* 1930 I, 3551). Beim Erwärmen von Phenylbromacetonitril mit Natriumthiosulfat in wäßr. Alkohol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (K., P.). — Hellgelbe, schwach riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich in Natronlauge unter teilweiser Zersetzung. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig niedrigerschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-dibenzyl und große Mengen harziger Produkte. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Diphenylmaleinsäure.

**$\alpha$ -Rhodan-phenylacetonitril,  $\alpha$ -Rhodan-benzylcyanid, Phenylacetonitrilrhodanid**  $C_6H_5N_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CN$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Durch Erwärmen von inakt. Phenylbromacetonitril mit Ammoniumrhodanid in Alkohol bis zum beginnenden Sieden (KREYOW, PANTSCHENKO, *ж.* 61, 1990; *C.* 1930 I, 3551). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich bei ca. 130°. Gibt bei 1-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig niedrigerschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-dibenzyl. Gibt mit alkoh. Kalilauge beim Erwärmen bis zum beginnenden Sieden hochschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-stilben (Diphenylfumarsäure-dinitril), bei 2-stdg. Kochen Diphenylmaleinsäure.

**$\alpha,\alpha'$ -Dicyan-dibenzylsulfid, Diphenylacetonitrilsulfid**  $C_{16}H_{14}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CN)]_2S$ . *B.* Neben anderen Produkten durch allmähliche Zugabe einer alkoh. Lösung von Natriumsulfid-hydrat zu einer kalten alkoholischen Lösung von inakt. Phenylchloracetonitril und folgendes Erwärmen bis zum beginnenden Sieden (KREYOW, PANTSCHENKO, *ж.* 61, 1980; *C.* 1930 I, 3551). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von inakt. Phenylchloracetonitril oder Phenylbromacetonitril mit Natriumsulfid in Alkohol (K., P., *ж.* 61, 1982). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Phenylbromacetonitril mit Natriumhydrosulfid in Alkohol (K., P., *ж.* 61, 1989). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol), Tafeln (aus Methanol, Alkohol oder Isoamylalkohol). F: 150° (K., P., *ж.* 61, 1983). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kalten Alkoholen, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Benzol hochschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-stilben (Diphenylfumarsäure-dinitril), bei 8-stdg. Kochen mit Eisessig niedrigerschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-stilben (Diphenylmaleinsäure-dinitril); mit alkoh. Kalilauge erhält man beim Erwärmen bis zum beginnenden Sieden hochschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-stilben und wenig Diphenylmaleinsäure, bei 2-stdg. Kochen nur Diphenylmaleinsäure. Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure + Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure in siedendem Eisessig niedrigerschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-dibenzyl, bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender verdünnter Essigsäure höherschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-dibenzyl. Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol Diphenylmaleinsäureamid-nitril und wenig  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-stilben.

**$\alpha$ -Acetoxy-phenylthioessigsäure-amid, Acetyl-dl-mandelsäure-thioamid, Acetyl-dl-thio-mandelsäureamid**  $C_{10}H_{10}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$  (E I 94). *B.* Aus Acetyl-dl-mandelsäure-nitril und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Dimethylamin in Benzol oder Benzol + Alkohol bei 60° und 1—1,5 Atm. Überdruck (KINDLER, *A.* 481, 204; *Ar.* 1927, 396). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Wasser (K., *A.* 481, 206). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Zinkkathode in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 25—30°  $\beta$ -Phenäthylamin (K., *Ar.* 1927, 397). [OSTERTAG]

5. **4-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Oxy-o-toluylsäure**  $C_8H_8O_3$ , Formel I auf S. 128 (H 214). *B.* Bei der Einw. von heißen Alkalicarbonat-Lösungen auf 4-Trichloracetyl-m-kresol (НОВЫЙ, ФИСНЬ, *J. pr.* [2] 122, 271). Durch Schmelzen von 4-Benzoylm-kresol mit Kaliumhydroxyd bei 350° (COX, *Am. Soc.* 49, 1029). — F: 176—178° (COX), 174—176° (H., F.). — Gibt beim Erhitzen mit Paraformaldehyd und Ammoniumacetat auf

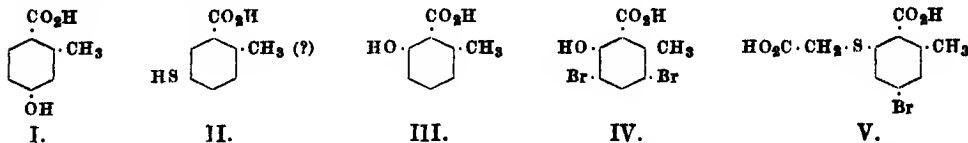
160—170° ein hellgelbes Harz (Höchster Farbw., D.R.P. 339495; C. 1922 IV, 51; *Frdl.* 13, 656). Überführung in ein Harz durch Kondensation mit Formaldehyd und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol auf 160—160°: Höchster Farbw., D.R.P. 372933; C. 1923 IV, 602; *Frdl.* 14, 1162.

4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 214). B. Beim Kochen von 4-Acetyl-m-kresol-methyläther mit 20%iger Salpetersäure (BARBIER, *Helv.* 11, 156). Beim Behandeln von 4-Trichloracetyl-m-kresol-methyläther mit Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, B. 60, 1768).

6. 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure  $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ .

5-Mercapto-2-methyl-benzoesäure (?), 5-Mercapto-o-toluylsäure (?)  $C_8H_8O_3S$ , Formel II. B. Durch Reduktion von 4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfid-carbonsäure-(3?) mit Zinkstaub in Eisessig (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 295; C. 1928 I, 503). — Nadeln. F: 82°.

4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfid-carbonsäure-(3?)  $C_{15}H_{14}O_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von p-Tolylmercaptan mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* 4, 295; C. 1928 I, 503). — Nadeln (aus Eisessig). F: 156°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 5-Mercapto-2-methyl-benzoesäure (?).



7. 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-o-toluylsäure, 6-Methyl-salicylsäure  $C_8H_8O_3$ , Formel III (H 217; E I 95). B. Aus 6-Amino-2-methyl-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen (ASAHINA, KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 1922, Nr. 482, S. 3; C. 1922 III, 358; MAYER, SCHULZE, B. 58, 1469). — F: 168° (M., SCH.).

6-Methoxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Methoxy-o-toluylsäure  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 218). B. Beim Behandeln von 6-Methoxy-2-methyl-benzamid mit salpetriger Säure (GIBSON, *Soc.* 123, 1274; vgl. CORBELLINI, RAVAZZONI, *R. A. L.* [6] 13 [1931], 132; C. 1931 I, 3111). — F: 138—139° (C., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzin, Benzol und Chloroform (G.).

6-Methoxy-2-methyl-benzoylchlorid  $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot COCl$ . Kondensiert sich mit Guajakolbenzoat in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 4'-Oxy-6,3'-dimethoxy-2-methyl-benzophenon(?) (MANIWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 515, S. 5; C. 1925 I, 2375).

6-Methoxy-2-methyl-benzamid  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch längeres Kochen von 6-Methoxy-2-methyl-benzonitril mit alkoh. Natronlauge (GIBSON, *Soc.* 123, 1274). — Nadeln (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure geringe Mengen 3-Methoxy-toluol.

6-Methoxy-2-methyl-benzonitril, 6-Methoxy-o-tolunitril  $C_9H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von diazotiertem 2-Amino-3-methoxy-toluol mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung auf 80° (GIBSON, *Soc.* 123, 1274). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3,5-Dibrom-6-oxy-2-methyl-benzoesäure, 3,5-Dibrom-6-oxy-o-toluylsäure, 4,6-Dibrom- $\beta$ -m-kresotinsäure  $C_8H_6O_3Br_2$ , Formel IV. B. Aus 6-Oxy-2-methyl-propiophenon durch Behandeln mit Brom in Eisessig und Oxydation des entstandenen Tribromderivats mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (v. AUWERS, A. 439, 168). — Krystalle (aus Benzol). F: 204° bis 205°(?). — Die essigsäure Lösung gibt mit Brom auf dem Wasserbad 2,4,6-Tribrom-m-kresol. — Wird durch alkoh. Eisenchlorid-Lösung violett gefärbt.

4-Brom-6-carboxymethylmercapto-2-methyl-benzoesäure, S-[5-Brom-3-methyl-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure  $C_{10}H_8O_4BrS$ , Formel V. Gibt beim Erhitzen mit 6-Äthoxy-thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) in Acetanhydrid einen Küpenfarbstoff der Thioindigoreihe (I. G. Farbenind., D.R.P. 450799; *Frdl.* 15, 604).

8. 2-Oxymethyl-benzoesäure, 2<sup>1</sup>-Oxy-o-toluylsäure  $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 218). B. Geschwindigkeit der Bildung aus Phthalid bei 25° bei der Einw. von 0,1 n-Kallilauge; TASMAN, B. 46, 660; von Natriumhydroxyd in Wasser und in Alkohol, in wäsr. Methanol, Alkohol und Aceton sowie in Gemischen aus Wasser, Alkohol und Äther; CAUDRI, B. 48, 428ff. Geschwindigkeit des Übergangs in Phthalid in ätherischer und wäsrig-ätherischer

Salzsäure bei 0°: TAYLOR, CLOSE, *J. phys. Chem.* 29, 1092, 1094. — Natriumsalz  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_3$ . Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; reagiert neutral gegen Phenolphthalein (CAUDRI, *B.* 48, 440).

2-Äthoxymethyl-benzoessäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (NOYES, COSS, *Am. Soc.* 42, 1283). — F: 84,5°.

2-Äthoxymethyl-benzoessäure-äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Kochen von 2-Diazomethyl-benzoessäure-äthylester mit absol. Alkohol (NOYES, COSS, *Am. Soc.* 42, 1283). — Fruchtbartig riechendes Öl.  $\text{Kp}_{20}$ : ca. 160°.  $D_4^{20}$ : 1,059.  $n_D^{20}$ : 1,4956. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr entsteht Phthalsäure. Liefert beim Erhitzen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure o-Tolylsäure.

2-Oxymethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylalkohol  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-benzylalkohol und Behandeln der Diazolösung mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 50° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 583; I. G. Farbenind., D.R.P. 466518; C. 1929 I, 2825; *Frdl.* 16, 372). — Öl.  $\text{Kp}_{20}$ : 170—175°. — Liefert beim Verseifen mit 20%iger Natron- oder Kalilauge Phthalid.

2-Methoxymethyl-benzonitril  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus 2-Cyan-benzylchlorid und Natriummethylat in Methanol (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 691). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{14}$ : 114° (v. BR., Z.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin unter Druck bei 110—130° 2-Methoxymethyl-benzylamin und Bis-[2-methoxymethyl-benzyl]-amin im Verhältnis 2:1 (v. BR., Z.; v. BR., BLESSING, *Z.*, *B.* 56, 1993, 2000).

2-Äthoxymethyl-benzonitril  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$  (H 218). *B.* Entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von 2-Cyan-benzylbromid mit 1,1 Mol Natriumäthylat-Lösung (vgl. H 218) (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2145). —  $\text{Kp}_{21}$ : 122°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 130° 40—52% 2-Äthoxymethyl-benzylamin und ca. 20% Bis-[2-äthoxymethyl-benzyl]-amin.

2-Phenoxymethyl-benzonitril  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$  (H 218). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin unter Druck bei 120° 2-Phenoxymethyl-benzylamin und Bis-[2-phenoxymethyl-benzyl]-amin im Verhältnis 4:1 (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 692; v. BR., Priv.-Mitt.).

2-Acetoxy-methyl-benzonitril, [2-Cyan-benzyl]-acetat  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Cyan-benzylchlorid mit wäbr. Natriumacetat-Lösung auf 100—110° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191). — Schwach aromatisch riechendes Öl.  $\text{Kp}_{24}$ : 180—182°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Benzoyloxymethyl-benzonitril, [2-Cyan-benzyl]-benzoat  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 54—55° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2192). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Oxymethyl-benzoessäure-isopropylidenhydrazid  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Oxymethyl-benzhydrazid (H 218) mit Aceton (TEPPEMA, *R.* 42, 33). — Blättchen. F: 148°.

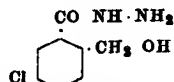
2-Oxymethyl-benzoessäure-anisylidenhydrazid  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Oxymethyl-benzhydrazid (H 218) mit Anisaldehyd in Alkohol (TEPPEMA, *R.* 42, 32). — Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol. — Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure entsteht Anisaldazin.

N-Acetyl-N'-[2-oxymethyl-benzoyl]-hydrazin, 2-Oxymethyl-benzoessäure-acetylhydrazid  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 2-Oxymethyl-benzhydrazid (H 218) und Acetanhydrid unter Kühlung (TEPPEMA, *R.* 42, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Phthalid und Acetylhydrazin.

2-Oxymethyl-benzoessäureazid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ . *B.* Beim Zufügen von wäbr. Natriumnitrit-Lösung zu einer Lösung von 2-Oxymethyl-benzhydrazid (H 218) in verd. Salzsäure unter Kühlung (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 246). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 74—75° (Zers.). — Zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur und ist auch im Vakuum unbeständig. Färbt sich am Licht braun unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure. Geht beim Schmelzen sowie beim Kochen mit Benzol oder Eisessig in 2-Oxo-4.5-benzo-3.6-dihydro-1.3-oxazin über.

5-Chlor-2-oxymethyl-benzoessäure-hydrazid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-phthalid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (TEPPEMA, *R.* 42, 48). — Nadeln. F: 139°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

5-Chlor-2-oxymethyl-benzoessäure-isopropylidenhydrazid  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (TEPPEMA, *R.* 42, 48). Leicht löslich in Alkohol, heißem Aceton, Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.



**5-Chlor-2-oxymethyl-benzoesäure-benzylidenhydrazid**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (TEPPERMA, R. 42, 48). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Petroläther.

**N-Acetyl-N'-[5-chlor-2-oxymethyl-benzoyl]-hydrazin, 5-Chlor-2-oxymethyl-benzoesäure-acetylhydrazid**  $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (TEPPERMA, R. 42, 49). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

**5-Brom-2-oxymethyl-benzoesäure-hydrazid**  $C_9H_9O_2N_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Analog 5-Chlor-2-oxymethyl-benzoesäurehydrazid. — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (TEPPERMA, R. 42, 48). Löslich in heißem Alkohol, Wasser und Essigester, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

**5-Brom-2-oxymethyl-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Krystalle. F: 157° (TEPPERMA, R. 42, 49). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

**5-Brom-2-oxymethyl-benzoesäure-benzylidenhydrazid**  $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Krystalle. F: 171° (TEPPERMA, R. 42, 49). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

**N-Acetyl-N'-[5-brom-2-oxymethyl-benzoyl]-hydrazin, 5-Brom-2-oxymethyl-benzoesäure-acetylhydrazid**  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (TEPPERMA, R. 42, 50). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

**5-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure-hydrazid**  $C_9H_9O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Analog 5-Chlor-2-oxymethyl-benzoesäurehydrazid. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (TEPPERMA, R. 42, 38). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

**5-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (TEPPERMA, R. 42, 38). Unlöslich in Aceton, Benzol, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol.

**5-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure-benzylidenhydrazid**  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 167° (TEPPERMA, R. 42, 39). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther und Wasser.

**5-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure-acetylhydrazid**  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 171° (TEPPERMA, R. 42, 39). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in heißem Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 6-Nitro-phthalid und N.N'-Diacetyl-hydrazin.

**2'-Carboxymethylmercapto-o-toluylsäure, S-[2-Carboxy-benzyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von S-[2-Cyan-benzyl]-thioglykolsäure mit ca. 20%iger wäßriger Natronlauge (LESSER, MEHLÄNDER, B. 56, 1647). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumacetat und Acetanhydrid auf ca. 130° 4-Acetoxy-isothiochromen (Syst. Nr. 2385).

**S-[2-Carbäthoxy-benzyl]-isothiosemicarbazid**  $C_{11}H_{15}O_2N_2S = H_2N \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Das Dihydrochlorid entsteht beim Kochen von Aceton-[S-(2-carbäthoxy-benzyl)-isothiosemicarbazon] (s. u.) mit 0,5n-Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, Soc. 1927, 2530). — Dihydrochlorid  $C_{11}H_{15}O_2N_2S + 2HCl$ . Hygroskopische Krystalle. F: 125—130° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

**Aceton-[S-(2-carbäthoxy-benzyl)-isothiosemicarbazon]**  $C_{11}H_{15}O_2N_2S = (CH_3)_2C : N : N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandeln der Natriumverbindung des Aceton-thiosemicarbazons mit 2-Brommethyl-benzoesäure-äthylester in Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (BAIRD, BURNS, WILSON, Soc. 1927, 2528, 2530). — Blaßgelbe Prismen (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 66°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

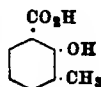
**Benzaldehyd-[S-(2-carbäthoxy-benzyl)-isothiosemicarbazon]**  $C_{19}H_{19}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH : N : N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Benzaldehyd auf das Dihydrochlorid des S-[2-Carbäthoxy-benzyl]-isothiosemicarbazids (s. o.) in Wasser (BAIRD, BURNS, WILSON, Soc. 1927, 2529, 2530). — Prismen (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 74°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid  $C_{19}H_{19}O_2N_2S + HCl + H_2O$ . Platten. F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Wasser.



**2<sup>1</sup>-Carboxymethylmercapto-o-tolunitril, 8-[2-Cyan-benzyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_9O_2NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von Thioglykolsäure mit 2-Cyan-benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LESSER, MEHLÄNDER, *B.* 56, 1646). — Tafeln (aus Benzol oder Wasser). *F.*: 118—119°. Schwer löslich in Wasser.

**Amid**  $C_{10}H_{10}ON_2S = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus der Säure (s. o.) durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak in Benzol (LESSER, MEHLÄNDER, *B.* 56, 1646). — Nadeln oder derbe Krystalle (aus Wasser). *F.*: 112—113°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

**9. 2-Oxy-3-methyl-benzoessäure, 2-Oxy-m-toluylsäure, 3-Methyl-salicylsäure, o-Kresotinsäure**  $C_9H_8O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 220; E I 96). *B.* Beim Erwärmen von 7-Methyl-cumaronan mit 4%iger Natronlauge (MAMELI, *G.* 52 I, 330). Bei Einw. von siedender 2 n-Natronlauge auf 2,8-Dimethylchromon (WITTIG, *A.* 446, 179) oder auf 2-Methyl-6-[ $\beta$ -amino-crotonoyl]-phenol (E II 8, 331) (*W.*, *B.* 58, 22). — *F.*: 167,0° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402; *MA.*). Löslichkeit in Wasser bei 100°: 1,16 g in 100 g Lösung (*St.*, *Soc.* 117, 402). Löslichkeitsdiagramme der Systeme mit Wasser zwischen 80,7° und 167,0° (kritische Lösungstemperatur 153,5°; Tripelpunkt 129,2°), mit Benzol zwischen 45,2° und 155,4° und mit n-Heptan zwischen 81° und 167,0°: *St.*, *E.*, *Soc.* 119, 981, 982, 987. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: *St.*, *Soc.* 117, 404.



o-Kresotinsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Sulfid bei Gegenwart von Borsäure in durch Zusatz von Salzsäure schwach sauer gehaltener Lösung 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd (WEL, TRAUEN, MARCEL, *B.* 55, 2664). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Bei der Einw. von Thionylchlorid (vgl. H. MEYER, *M.* 22, 433; H 221) konnte das Säurechlorid nicht erhalten werden (McMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148). Die Lösung von o-Kresotinsäure in Aceton liefert beim Behandeln mit einer 45- bis 50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in rauchender Salpetersäure 5-Nitro-2-oxy-3-methylbenzoessäure (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145). Die Alkalisalze liefern mit frisch gefälltem Berylliumhydroxyd oder -carbonat Salze der Formel  $Me_2Be(C_9H_7O_3)_2$ , mit gealtertem Berylliumcarbonat Salze der Formel  $Me_2Be(C_9H_7O_3)_2 + BeO$  (ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* 440, 162). o-Kresotinsäure gibt beim Aufbewahren mit der gleichen Gewichtsmenge Chloralhydrat in Gegenwart von 94—95%iger Schwefelsäure 2,2,2-Trichlor-1,1-bis-[4-oxy-5-methyl-3-carboxyphenyl]-äthan (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 119, 209). Beim Kochen mit Benzilsäure in Benzol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid entsteht 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyllessigsäure (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 37). Das Silbersalz gibt mit Acetobromglucose in siedendem Xylol 2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -d-glucose-1-[2-oxy-3-methyl-benzoat] (JOSEPHSON, *Ark. Kemi* 9, Nr. 36, S. 5; *C.* 1927 I, 1444). — Pharmakologisches Verhalten von o-Kresotinsäure: H. STAUB in J. HUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 582.

Zur Verwendung von o-Kresotinsäure zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen durch Kondensation mit Benzaldehyd und ähnlichen Verbindungen vgl. CASSELLA & Co., D.R.P. 344900, 363290, 364730; *C.* 1922 II, 327; 1923 II, 482, 483; *Frdl.* 13, 343, 14, 724, 725; DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468, 382428; *Frdl.* 14, 732, 733; BAYER & Co., D.R.P. 411593, 420148; *Frdl.* 15, 440, 441; I. G. Farbenind., D.R.P. 447754, 457495, 465507, 477634, 492448; *Frdl.* 15, 444; 16, 830, 833, 834, 836. Verwendung zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen: Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 447625; *C.* 1927 II, 2234; *Frdl.* 15, 562.

o-Kresotinsäure gibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine schwach orangefarbene Lösung, die durch Zugabe von Formaldehyd entfärbt wird (CHAPIN, *J. ind. eng. Chem.* 12 [1920], 772). Nachweis geringer Mengen durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 166. — Berylliumsalze: ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* 440, 162. —  $(NH_4)_2Be(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $(NH_4)_2Be(C_9H_7O_3)_2 + BeO + H_2O$ . Nadeln. —  $Na_2Be(C_9H_7O_3)_2$ . Nadeln. — Calciumborsäuresalz  $Ca[B(C_9H_7O_3)_2]_2 + 5H_2O$ . *B.* Krystallisiert aus einer wäßr. Lösung von 1 Mol Borsäure und 2 Mol o-Kresotinsäure auf Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol Calciumcarbonat (*R.*, VERMEHREN, *B.* 57, 1840). Nadeln.

„Tetra-o-kresotid“  $[C_9H_7O_3]_4$  (?) (H 222). *B.* In geringer Menge neben überwiegenden Mengen  $\alpha$ -Di-o-kresotid (Formel I auf S. 133; Syst. Nr. 2767) beim Erhitzen von 2-Acetoxy-3-methyl-benzoessäure unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, *A.* 489, 10). — Geht beim Erhitzen unter 18 mm Druck in  $\alpha$ -Di-o-kresotid über.

2 - Methoxy - 3 - methyl - benzoessäure, 2 - Methoxy - m - toluylsäure  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 222; E I 96). B. Durch Behandeln von 2-Oxy-3-methyl-benzoessäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 103, 394).

2 - Acetoxy - 3 - methyl - benzoessäure, Acetyl - o - kresotinsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (E I 96). Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck beträchtliche Mengen  $\alpha$ -Di-o-kresotid (Formel I auf S. 133; Syst. Nr. 2767) und wenig „Tetra-o-kresotid“ (S. 131) (ANSCHÜTZ, A. 439, 10).

2-Oxy-3-methyl-benzoessäure-methylester, o-Kresotinsäure-methylester  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 222; E I 97).  $K_{P_{15}}$ : 112° (ANSCHÜTZ, A. 439, 11). — Überführung in ein Harz durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farb., D.R.P. 364044; C. 1928 II, 922; *Frdl.* 14, 1162.

2-Methoxy-3-methyl-benzoessäure-methylester  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 97). B. Durch Umsetzung von 2-Methoxy-3-methyl-benzoylchlorid mit Methanol (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). —  $K_{P_{15}}$ : 114—116°.

2-Oxy-3-methyl-benzoessäure-phenylester, o-Kresotinsäure-phenylester  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 222). F: 48—49° (ANSCHÜTZ, A. 439, 10). Destilliert unzersetzt unter 12 mm Druck. — Beim Erhitzen unter 100 mm Druck entsteht unter Abspaltung von Phenol  $\alpha$ -Di-o-kresotid (Formel I auf S. 133; Syst. Nr. 2767).

[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[2-oxy-3-methyl-benzoessäure]-methylester, o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Di-o-kresotid (Formel I auf S. 133; Syst. Nr. 2767) mit Methanol auf 100° (ANSCHÜTZ, A. 439, 10). — Nadeln (aus Methanol). F: 56°.

2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid, o-Kresotinsäure-chlorid  $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot COCl$  (H 223; E I 97). Konnte bei der Einw. von Thionylchlorid auf o-Kresotinsäure nach H. MEYER (*M.* 22, 433; H 223) nicht erhalten werden (McMASTER, AEMANN, *Am. Soc.* 50, 148).

2-Methoxy-3-methyl-benzoylchlorid  $C_9H_9O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot COCl$ . B. Aus 2-Methoxy-3-methyl-benzoessäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 103, 394) oder mit Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). — Krystallisiert beim Abkühlen mit Eiswasser (M.).  $K_{P_{15}}$ : 116° (A.);  $K_{P_{17}}$ : 121—122° (M.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (M.).

2-Oxy-3-methyl-benzamid, o-Kresotinsäure-amid  $C_8H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 223). B. Aus o-Kresotinsäure-methylester (ANSCHÜTZ, A. 439, 11) oder -äthylester (MAMELI, G. 56, 770) durch Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak. — Liefert bei Einw. von Chlorwasserstoff bei 170° Di-o-kresotoylimid (s. u.) (A., A. 439, 11). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht o-Kresotinsäure-acetylamid (A., A. 442, 24).

o-Kresotinsäure-acetylamid  $C_{10}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von o-Kresotinsäure-amid mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 23, 24). Aus O-Acetyl-o-kresotinsäure-amid (S. 133) beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Ammoniak sowie beim Kochen mit Eisessig (A.). — Nadeln (aus Benzol). F: 134—134,5°. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Ammoniumsalz. Gelb.

o-Kresotinsäure-benzoylamid  $C_{15}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von o-Kresotinsäure-amid mit Benzoylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 36). — F: 147,5° bis 148°. — Wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. — Ammoniumsalz. Gelb. — Silbersalz  $AgC_{15}H_{13}O_2N$ . Schwefelgelber Niederschlag.

2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyl-dibenzamid, Di-o-kresotoylimid  $C_{18}H_{15}O_2N = [HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO]_2NH$ . B. Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf o-Kresotinsäure-amid bei 170° (ANSCHÜTZ, A. 439, 11). Aus O-o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-amid (S. 133) durch Erhitzen oder durch Behandeln mit überschüssigem Ammoniak und Umsetzen des entstandenen Ammoniumsalzes mit Salzsäure (A.). Das Ammoniumsalz entsteht auch beim Behandeln von  $\alpha$ -Di-o-kresotid (Formel I auf S. 133; Syst. Nr. 2767) mit überschüssigem Ammoniak (A.). — Gelatinöser Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. — Ammoniumsalz  $NH_4C_{18}H_{15}O_2N$ . Gelber Niederschlag. — Kupfersalz  $Cu(C_{18}H_{15}O_2N)_2 + H_2O$ . Blaßgrüner Niederschlag. — Silbersalz  $AgC_{18}H_{15}O_2N$ . Gelber Niederschlag. — Calciumsalz  $Ca(C_{18}H_{15}O_2N)_2 + 4H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Strontiumsalz  $Sr(C_{18}H_{15}O_2N)_2 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Bariumsalz  $Ba(C_{18}H_{15}O_2N)_2 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Quecksilbersalz  $Hg(C_{18}H_{15}O_2N)_2 + 3H_2O$ . Blaßgelber Niederschlag.

2-Methoxy-3-methyl-benzamid  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von 2-Methoxy-3-methyl-benzoessäure-benzoylamid mit Natronlauge (ANSCHÜTZ, A. 442, 36). — F: 102°.

**2-Methoxy-3-methyl-benzoessäure-benzoylamid**  $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des *o*-Kresotinsäure-benzoylamids (S. 132) durch Einw. von Methyljodid (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 35, 36). — Krystalle (aus Methanol oder Äther + Petroläther). *F*: 83°. — Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen 2-Methoxy-3-methyl-benzamid und Benzoessäure.

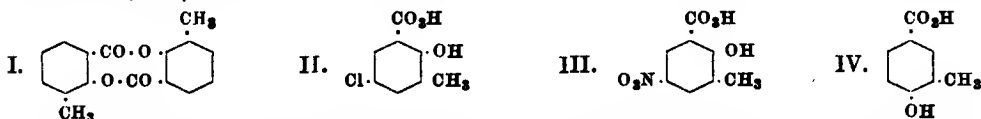
**2-Oxy-2'-methoxy-3,3'-dimethyl-dibenzamid**  $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Kondensation von *o*-Kresotinsäure-amid mit 2-Methoxy-3-methyl-benzoylchlorid in Pyridin (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 37). — Krystalle. *F*: 93°. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge *o*-Kresotinsäure-amid und 2-Methoxy-3-methyl-benzoessäure.

**2-Acetoxy-3-methyl-benzamid, *o*-Acetyl-*o*-kresotinsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus *o*-Kresotinsäure-amid beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, *A.* 442, 23). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 80° vorgewärmtes Bad je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 120° und 136° (*A.*, *A.* 442, 22). — Liefert beim Erhitzen, bei der Einw. von Ammoniak oder beim Kochen mit Eisessig *o*-Kresotinsäure-acetylamid (S. 132).

**[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[2-oxy-3-methyl-benzamid], *o*-*o*-Kresotoyl-*o*-kresotinsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Di-*o*-kresotid (Formel I; Syst. Nr. 2767) mit 1 Mol Ammoniak in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 11). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). — Gibt beim Erhitzen Di-*o*-kresotoylimid (S. 132). Beim Behandeln mit überschüssigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz des Di-*o*-kresotoylimids.

**5-Chlor-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, Chlor-*o*-kresotinsäure (4-Chlor-*o*-kresotinsäure)**  $C_6H_4O_2Cl$ , Formel II. Verwendung als Mottenschutzmittel unter dem Namen Eulan RHF: I. G. Farbenind., D. R. P. 469094; *Fräl.* 16, 2239; vgl. STÖTTER, *Ang. Ch.* 59 [1947], 146.

**5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, Nitro-*o*-kresotinsäure (5-Nitro-*o*-kresotinsäure)**  $C_6H_4O_2N$ , Formel III (H 224). *B.* Bei der Einw. einer 45–50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in rauchender Salpetersäure auf *o*-Kresotinsäure in Aceton (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145).



**10. 4-Oxy-3-methyl-benzoessäure, 4-Oxy-*m*-toluylsäure**  $C_8H_8O_3$ , Formel IV (H 225; E I 97). *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf 4-Trichloroacetyl-*o*-kresol (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 268). Bei der Kalischmelze von 4-Benzoyl-*o*-kresol bei 350° (COX, *Am. Soc.* 49, 1029). — *F*: 172,4° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402; vgl. SL., EWBANK, *Soc.* 119, 981 Anm.), 174–175° (COX). Löslichkeit in Wasser bei 100°: 5,25 g in 100 g Lösung (SL.). Löslichkeitsdiagramme der Systeme mit Wasser zwischen 84,4° und 172,4°, mit Benzol zwischen 109,5° und 166° und mit *n*-Heptan zwischen 135,0° und 172,4°. SL., *E.*, *Soc.* 119, 981, 982, 987. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SL., *Soc.* 117, 404. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzoessäure (PFISTER, *Am. Soc.* 43, 376). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 166.

**4-Methoxy-3-methyl-benzoessäure, 4-Methoxy-*m*-toluylsäure**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 225; E I 97). *B.* Beim Kochen des Nitrils mit 2*n*-Natronlauge (BRADY, COSSON, ROPEK, *Soc.* 127, 2431). In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (BR., C., R.). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 192°.

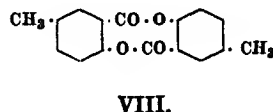
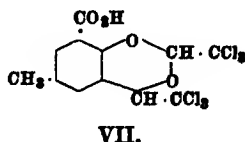
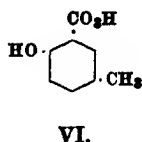
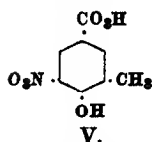
**4-Äthoxy-3-methyl-benzoessäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 225; E I 97). *B.* Aus  $\omega,\omega$ -Trichlor-4-äthoxy-3-methyl-acetophenon beim Behandeln mit heißer Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1767). Beim Kochen einer Lösung von 4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethyl-benzophenon in Toluol mit überschüssigem Natriumamid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Natronlauge (SCHÖNBERG, *B.* 58, 1798).

**4-Methoxy-3-methyl-benzonitril, 4-Methoxy-*m*-tolunitril**  $C_9H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd durch Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (BRADY, COSSON, ROPEK, *Soc.* 127, 2431). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F*: 51–52°. — Liefert bei der Hydrolyse mit siedender 2*n*-Natronlauge 4-Methoxy-3-methyl-benzoessäure.

**5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzoessäure**  $C_8H_7O_4N$ , Formel V auf S. 134. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Oxy-3-methyl-benzoessäure (PFISTER, *Am. Soc.* 43, 376). — Gelbliche Nadeln (aus starker Essigsäure oder aus Benzol). *F*: 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

Methylester  $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gelbe Krystalle. F: 103° (PFISTER, *Am. Soc.* 48, 376).

11. **6-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-m-tolylsäure, 5-Methyl-salicylsäure, p-Kresotinsäure**, p-Homosalicylsäure  $C_8H_9O_3$ , Formel VI (H 227; E I 98). B. In geringer Menge neben viel p-Tolyl-trichloracetat beim Umsetzen von p-Kresol mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff bei 50—60°, Schütteln des Ketimins mit Eis, Wasser und Äther und Zersetzen des so erhaltenen, nicht isolierten 2-Trichloroacetyl-p-kresols durch Einw. von Alkalien (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 274). Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Oxalsäure-p-tolylester-chlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1216). Durch Kalischmelze von 2-Benzoyl-p-kresol bei 350° (COX, *Am. Soc.* 49, 130). Beim Kochen von 2,6-Dimethyl-chromon mit n-Natronlauge (WITTIG, *B.* 57, 93). — F: 152,5° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402). Löslichkeit in Wasser bei 100°: 2,15 g in 100 g Lösung (St.). Löslichkeitsdiagramme der Systeme mit Wasser zwischen 80,7° und 152,5° (kritische Lösungstemperatur 142,8°; Tripelpunkt 107,8°), mit Benzol zwischen 30,0° und 142° und mit n-Heptan zwischen 79,0° und 152,5°; St., E., *Soc.* 119, 981, 982, 987. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wässrigen Lösung bei 100°: St., *Soc.* 117, 404.



Geschwindigkeit der Bromierung in wässr. Lösung: FRANCOIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Beim Behandeln einer Lösung von p-Kresotinsäure in Aceton mit einer 45—50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in rauchender Salpetersäure entsteht 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145). p-Kresotinsäure liefert mit der doppelten Gewichtsmenge Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure die Verbindung der Formel VII (Syst. Nr. 2850) (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 119, 209). Das Silbersalz gibt mit Acetobromglucose in siedendem Xylol 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-d-glucose-1-[6-oxy-3-methyl-benzoat] und 6-[2.3.4.6-Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-3-methyl-benzoesäure (JOSEPHSON, *Ark. Kemi* 9, Nr. 36, S. 6; *C.* 1927 I, 1444). — Pharmakologisches Verhalten von p-Kresotinsäure: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 582, 584. — Verwendung von p-Kresotinsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 406504; *C.* 1925 I, 2663; *Frdl.* 14, 973. — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung schwach alkalischer Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wässr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* 106, 166.

„Tetra-p-kresotid“ ( $C_8H_9O_4$ ) (?) (H 228). B. In geringer Menge neben überwiegenden Mengen α-Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767) beim Erhitzen von Acetyl-p-kresotinsäure unter 12 mm Druck (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 16). — Liefert bei der Destillation unter 12 mm Druck α-Di-p-kresotid.

**6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure, 6-Methoxy-m-tolylsäure**  $C_9H_9O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 228; E I 98). B. Bei der Einw. von heißer starker Natronlauge auf 2-Trichloroacetyl-p-kresol-methyläther (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1768; *J. pr.* [2] 123, 273). Ans 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 103, 395). — Krystalle (aus Benzol + Benzin).

**6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure, Acetyl-p-kresotinsäure**  $C_{10}H_{11}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 228; E I 99). Liefert bei der Destillation unter 12 mm Druck α-Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767) und sehr wenig „Tetra-p-kresotid“ (s. o.) (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 16). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 585.

**6-Benzoyloxy-3-methyl-benzoesäure, Benzoyl-p-kresotinsäure**  $C_{11}H_{11}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten aus m-Brom-6-oxy-3-methyl-desoxybenzoin (E II 8, 206) durch Behandeln mit kalter wässriger Natronlauge, Ansäuern und Aufbewahren des Reaktionsgemisches an der Luft (v. AUWERS, *B.* 53, 2279) oder durch kurzes Kochen mit Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung (v. AU., *B.* 53, 2281). — Nadeln. F: 155—156°. — Wird durch Laugen rasch versofft.

**6-Oxy-3-methyl-benzoessäure-methylester, p-Kresotinsäure-methylester**  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 229; E I 99).  $KP_{13}$ :  $120^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 439, 17);  $KP_{14}$ :  $117^\circ$  (A., A. 442, 35).

**6-Methoxy-3-methyl-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 99). B. Durch Umsetzung von 6-Methoxy-3-methyl-benzoylchlorid mit Methanol (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). —  $KP_{14}$ :  $128$ — $130^\circ$ .

**6-Oxy-3-methyl-benzoessäure-äthylester, p-Kresotinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 229).  $D_n^{20}$ : 1,1035 (v. AUWERS, B. 60, 2140).  $n_D^{20}$ : 1,5155;  $n_D^{25}$ : 1,5212;  $n_D^{30}$ : 1,5359;  $n_D^{35}$ : 1,5504.

**6-Oxy-3-methyl-benzoessäure- $[\beta$ -chlor-äthylester], p-Kresotinsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester]**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Durch mehrtägiges Erhitzen von p-Kresotinsäure mit  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (Höchster Farb., D.R.P. 360491; C. 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1243). — Öl, das bei Eiskühlung erstarrt.  $KP_{10}$ :  $136$ — $139^\circ$ .

**6-Oxy-3-methyl-benzoessäure- $[\beta$ -jod-äthylester], p-Kresotinsäure- $[\beta$ -jod-äthylester]**  $C_{10}H_{11}O_2I = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ . B. Aus p-Kresotinsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] und Natriumjodid in siedendem Isoamylalkohol (Höchster Farb., D.R.P. 360491; C. 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1243). —  $KP_{10}$ :  $166$ — $169^\circ$ .

**6-Äthoxy-3-methyl-benzoessäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Kresotinsäure-äthylester, Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung im Rohr bei  $100^\circ$  (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 355). — Öl.  $KP_{10}$ :  $143$ — $143,5^\circ$ .

**6-Acetoxy-3-methyl-benzoessäure- $[\beta$ -jod-äthylester]**  $C_{12}H_{15}O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ . B. Durch Umsetzen von p-Kresotinsäure- $[\beta$ -jod-äthylester] mit Acetylchlorid und Pyridin (Höchster Farb., D.R.P. 360491; C. 1923 II, 479; *Frdl.* 14, 1243). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation.

**6-Oxy-3-methyl-benzoessäure-phenylester, p-Kresotinsäure-phenylester**  $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 229).  $KP_{13}$ :  $174$ — $175^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 439, 16). — Liefert bei der Destillation unter  $80$ — $100$  mm Druck  $\alpha$ -Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767).

**$[\beta$ -Oxy-3-methyl-benzoyl]- $[\beta$ -oxy-3-methyl-benzoessäure], p-Kresotoyl-p-kresotinsäure**  $C_{18}H_{18}O_5 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus p-Kresotinsäure durch Einw. von Phosphortrichlorid und Dimethylanilin in Benzol (ANSCHÜTZ, A. 439, 17). — Krystalle (aus Benzol). F:  $128$ — $129^\circ$ .

**Methylester**  $C_{11}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von p-Kresotoyl-p-kresotinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, A. 439, 17). Aus p-Kresotoyl-p-kresotinsäurechlorid (s. u.) und Methanol (A.). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767) mit Methanol (A.). — Krystalle. F:  $104$ — $105^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{13}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 8-tägiges Erhitzen von  $\alpha$ -Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767) mit Alkohol auf  $100^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 439, 17). — Nadeln. F:  $97$ — $98^\circ$ .

**$[\beta$ -Acetoxy-3-methyl-benzoyl]- $[\beta$ -oxy-3-methyl-benzoessäure], Acetyl-p-kresotoyl-p-kresotinsäure**  $C_{18}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus p-Kresotoyl-p-kresotinsäure und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, A. 439, 18). — Krystalle (aus Eisessig). F:  $133$ — $134^\circ$ .

**6-Methoxy-3-methyl-benzoylchlorid**  $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot COCl$ . B. Aus 6-Methoxy-3-methyl-benzoessäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 108, 395) oder mit Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). — Krystallisiert beim Abkühlen mit Eiswasser (M.).  $KP_{14}$ :  $146$ — $147^\circ$  (M.);  $KP_{20}$ :  $148^\circ$  (A.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (M.).

**$[\beta$ -Oxy-3-methyl-benzoyl]- $[\beta$ -oxy-3-methyl-benzoylchlorid], p-Kresotoyl-p-kresotinsäurechlorid**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot COCl$ . Gelbliche krystalline Masse (aus Benzol). F:  $93$ — $95^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 439, 17). — Bei Einw. von Diäthylanilin entsteht  $\alpha$ -Di-p-kresotid (Formel VIII; Syst. Nr. 2767).

**6-Oxy-3-methyl-benzamid, p-Kresotinsäure-amid**  $C_9H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 230). B. Durch Behandeln von p-Kresotinsäure-methylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ANSCHÜTZ, A. 439, 17). — F:  $178^\circ$  (A.; MAMMEL, G. 56, 772). — Bei der Einw. von Chlorwasserstoff entsteht Di-p-kresotylimid (S. 136) (A., A. 439, 18). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid p-Kresotinsäure-acetylamid (s. u.), beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  6-Acetoxy-3-methyl-benzamid (S. 136) (A., A. 442, 23, 24).

**p-Kresotinsäure-acetylamid**  $C_{10}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von p-Kresotinsäure-amid mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 23, 24). Aus O-Acetyl-p-kresotinsäure-amid beim Erhitzen auf  $100$ — $110^\circ$  oder bei der Einw. von Ammoniak sowie beim Kochen mit Eisessig (A., A. 442, 22, 26). — Priamen (aus Benzol). F:  $151$ — $151,5^\circ$ . — Wird durch Eisenchlorid in Alkohol violett gefärbt. — Ammoniumsalz. Gelb.

**p-Kresotinsäure-benzoylamid**  $C_{15}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p-Kresotinsäure-amid und Benzoylchlorid in Pyridin (ANSCHÜTZ, A. 442, 24, 35). Aus O-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid beim Erhitzen über  $130^\circ$  oder beim Behandeln mit Ammoniak (A.). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $206-207^\circ$  (Zers.). — Geht beim Kochen mit Eisessig zum Teil in O-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid über. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. — Ammoniumsalz. Gelb. — Silbersalz  $AgC_{15}H_{11}O_2N$ . Schwefelgelber Niederschlag.

**6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-dibenzamid, Di-p-kresotoylimid**  $C_{16}H_{14}O_4N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO]_2NH$ . *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf p-Kresotinsäure-amid bei  $160-170^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 489, 18). Aus O-p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-amid (s. u.) durch Erhitzen oder durch Behandeln mit überschüssigem Ammoniak (A.). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $173-174^\circ$ . — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. — Ammoniumsalz  $NH_4C_{16}H_{10}O_4N$ . Gelber Niederschlag. Spaltet leicht Ammoniak ab. — Kupfersalz  $Cu(C_{16}H_{10}O_4N)_2 + 3H_2O$ . Graugrüner Niederschlag. — Silbersalz  $AgC_{16}H_{14}O_4N$ . Bläßgelber Niederschlag. — Calciumsalz  $Ca(C_{16}H_{14}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Strontiumsalz  $Sr(C_{16}H_{14}O_4N)_2 + 3H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Bariumsalz  $Ba(C_{16}H_{14}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Krystallinischer gelber Niederschlag. — Quecksilbersalz  $Hg(C_{16}H_{14}O_4N)_2 + 3H_2O$ . Niederschlag.

**6-Methoxy-3-methyl-benzamid**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 230). F:  $166^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 442, 36).

**6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-benzoylamid**  $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes des p-Kresotinsäure-benzoylamids (s. o.) mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $160,5-161^\circ$ . — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 6-Methoxy-3-methyl-benzamid und Benzoesäure.

**6-Oxy-6'-methoxy-3,3'-dimethyl-dibenzamid**  $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Umsetzen des Silbersalzes des 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-dibenzamids mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, A. 442, 37). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $193-194^\circ$ . — Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen p-Kresotinsäure-amid und 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure.

**6-Acetoxy-3-methyl-benzamid, O-Acetyl-p-kresotinsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus p-Kresotinsäure-amid beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 442, 23). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt nach Eintauchen in ein auf  $80^\circ$  vorgewärmtes Bad je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen  $121^\circ$  und  $132,5^\circ$ . — Lagert sich beim Erhitzen auf  $100-110^\circ$ , bei der Einw. von Ammoniak sowie beim Kochen mit Eisessig in p-Kresotinsäure-acetylamid um.

**6,6'-Diacetoxy-3,3'-dimethyl-dibenzamid**  $C_{20}H_{19}O_6N = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO]_2NH$ . *B.* Beim Behandeln von Di-p-kresotoylimid mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, A. 489, 19). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F:  $140-141^\circ$ .

**6-Benzoyloxy-3-methyl-benzamid, O-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid**  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus p-Kresotinsäure-amid beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 442, 24). — Nadeln (aus Benzol). — Lagert sich beim Erhitzen über  $130^\circ$  oder beim Behandeln mit Ammoniak in p-Kresotinsäure-benzoylamid (s. o.) um.

**6-[6-Oxy-3-methyl-benzoyloxy]-3-methyl-benzamid, O-p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-amid**  $C_{16}H_{15}O_6N = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf  $\alpha$ -Di-p-kresotid (Formel VIII auf S. 134; Syst. Nr. 2767) oder auf p-Kresotoyl-p-kresotinsäurechlorid (ANSCHÜTZ, A. 489, 18). — Nadeln (aus Eisessig).

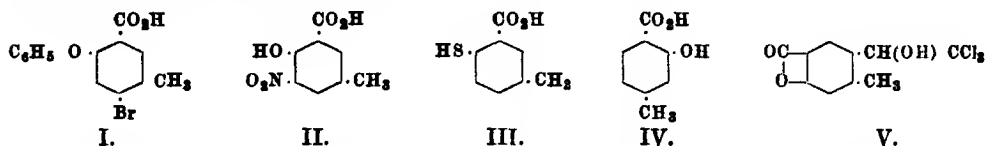
**6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure-methylester, 5-Chlormethyl-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 231). *B.* Aus Salicylsäuremethylester durch längere Einw. von Chlordimethyläther und konz. Salzsäure (BAUER, BÜHLER, Ar. 1924, 134). — F:  $68^\circ$ . Leicht löslich in Äther und Chloroform.

**6-Methoxy-3-chlormethyl-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure-methylester und Diazomethan in Äther (BAUER, BÜHLER, Ar. 1924, 135). — Öl.  $K_{p_{25}}$ :  $165-170^\circ$ .

**4-Brom-6-phenoxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-4-methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{11}O_3Br$ , Formel I. *B.* Beim Kochen einer Schmelze von Phenol und Kaliumhydroxyd mit 4,6-Dibrom-m-toluylsäure und etwas Kupferpulver (ECKERT, SEIDEL, J. pr. [2] 102, 345). — Krystalle (aus Essigsäure). F:  $137^\circ$ . — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Brom-2-methyl-xanthon. Wird durch Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung auf dem Wasserbad zu 6-Brom-4-phenoxy-isophthalsäure oxydiert. — Natriumsalz. Krystall-schuppen (aus Wasser durch Aussalzen mit Sodälösung). Löslich in Natriumchlorid-Lösung, unlöslich in Sodälösung.

**5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoessäure, Nitro-p-kresotinsäure (3-Nitro-p-kresotinsäure)**  $C_6H_5O_2N$ , Formel II. *B.* Bei der Einw. einer 45—50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in rauchender Salpetersäure auf p-Kresotinsäure in Aceton (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145). — Wurde nicht rein erhalten. *F.*: 82°.

**6-Mercapto-3-methyl-benzoessäure, 6-Mercapto-m-toluyssäure**  $C_6H_6O_2S$ , Formel III. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-benzoessäure durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure, Einleiten von Schwefeldioxyd in die kalte Diazolösung, Behandeln mit Kupferpulver und Reduktion der entstandenen 3-Methyl-benzoessäure-sulfinsäure-(6) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, SOMMERMEYER, *B.* 58, 2699). Beim Kochen von 3-Brom-4-oxo-2.6-dimethylthiochroman mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (K., Mitarb., *B.* 58, 1668). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 155—157° (K., Mitarb.). — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt (K., Mitarb.).



**6-Methylmercapto-3-methyl-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_2S = \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 6-Mercapto-3-methyl-benzoessäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* 58, 1668). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 140—141°.

**6-Carboxymethylmercapto-3-methyl-benzoessäure, S-[4-Methyl-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_{10}O_4S = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Umsetzung von 6-Mercapto-3-methyl-benzoessäure mit überschüssiger Chloressigsäure in 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, SOMMERMEYER, *B.* 58, 2700). — Stäbchen (aus viel Wasser). *F.*: 220° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 140—180° 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen.

**4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(2,2')**  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Oxydation von 6-Mercapto-3-methyl-benzoessäure mit Kaliumferriocyanid in verd. Natronlauge (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* 58, 1669). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 291°.

**12. 3-Oxymethyl-benzoessäure, 3<sup>1</sup>-Oxy-m-toluyssäure**  $C_8H_8O_3 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**3-Äthoxymethyl-benzonitril**  $C_{10}H_{11}\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus 3-Cyanbenzylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 238). —  $Kp_{12}$ : 133°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 120° 3-Äthoxymethylbenzylamin und Bis-[3-äthoxymethylbenzyl]-amin.

**3-Phenoxymethyl-benzonitril**  $C_{14}H_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus 3-Cyanbenzylbromid und Natriumphenolat in Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 238). — *F.*: 51°.  $Kp_{12}$ : 183—185°. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 120° entstehen 3-Phenoxymethylbenzylamin und Bis-[3-phenoxymethylbenzyl]-amin.

**3-Phenylsulfonmethyl-benzoessäure, Phenyl-[3-carboxy-benzyl]-sulfon**  $C_{14}H_{12}O_4S = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von m-Xylylen-bis-phenylsulfid (E II 6, 890) mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170—180°, neben anderen Produkten (REINDEL, SIEGEL, *B.* 56, 1556). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 188—192°. Schwer löslich in heißem Wasser.

**3-Mercaptomethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylmercaptan**  $C_8H_7\text{NS} = \text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$  (H 233). *B.* Durch längeres Erwärmen des Natriumsalzes der 3-Cyan-benzylthioschwefelsäure (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 70° (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 427 Anm. 1). — Prismen. *F.*: 41° bis 42,5°.

**3-Cyan-benzylthioschwefelsäure**  $C_8H_7O_2\text{NS}_2 = \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 3-Cyan-benzylchlorid mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 427 Anm. 1). — Das Natriumsalz liefert bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70° 3-Cyan-benzylmercaptan. — Natriumsalz  $\text{NaC}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NS}_2$ . Krystalle. *F.*: 112°.

**13. 2-Oxy-4-methyl-benzoessäure, 2-Oxy-p-toluyssäure, 4-Methyl-salicylsäure, m-Kresotinsäure**  $C_8H_8O_3$ , Formel IV (H 233; E I 100). *B.* Bei der Einw. von wäßr. Alkali auf 6-Trichloracetyl-m-kresol (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 128, 271). Durch

Kalischmelze von 6-Benzoyl-m-kresol bei 350° (COX, *Am. Soc.* 49, 1090). Neben überwiegen- den Mengen 6-Methyl-cumarandion beim Behandeln von Oxalsäure-m-tolylolester-chlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STOLLÁ, KNEBEL, *B.* 54, 1217). Beim Kochen von 2.7-Dimethyl-chromon mit n-Natronlauge (WITTIG, *A.* 446, 171). Aus 6-Methyl-cumarandion bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (ST., K.). — F: 177,8° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 402). Löslichkeit in Wasser bei 100°, 0,94 g in 100 g Lösung (SI.). Löslichkeitsdiagramme der Systeme mit Wasser zwischen 80,7° und 177,8° (kritische Lösungstemperatur 145,2°; Tripel- punkt 131,0°), mit Benzol zwischen 48,8° und 167,6° und mit n-Heptan zwischen 100,6° und 177,8°: SI., E., *Soc.* 119, 981, 982, 987. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SI., *Soc.* 117, 404.

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig erhält man neben 5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzo- säure (vgl. H 234) 6-Nitro-m-kresol (E II 6, 359) (RINKES, *R.* 45, 848). 5-Nitro-2-oxy-4-methyl- benzoessäure und geringe Mengen 6-Nitro-m-kresol (?) entstehen auch beim Behandeln von m-Kresotinsäure mit einer etwa 50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,5) bei 30—40° (R., *R.* 45, 847; vgl. VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145). Überführung von m-Kresotinsäure in Harze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farb., D.R.P. 357757, 386733; C. 1922 IV, 95; 1924 I, 2744; *Frdl.* 14, 1159, 1164. m-Kresotinsäure gibt bei der Umsetzung mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure nach SCHLEUSSNER, VOSWINCKEL (*A.* 422, 120; vgl. dagegen SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 262, 265; C. 1931 II, 2604) 6-Oxy-4-methyl-2-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzoessäure und 7-Oxy-5-methyl-3-trichlormethyl- phthalid, nach SHAH, ALIMCHANDANI dagegen 6-Oxy-4-methyl-3-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-ben- zoessäure, deren Lacton (Formel V auf S. 137) und 6-Oxy-4-methyl-3-[β,β-dichlor-α-oxy-vinyl]- benzoessäure. Leitet man in ein Gemisch aus m-Kresotinsäure, Chloralhydrat und konz. Schwefel- säure Chlorwasserstoff ein, so erhält man 6-Oxy-4-methyl-3-[α,β,β-tetrachlor-äthyl]-benzo- säure (S. 167) (SH., AL., *J. indian chem. Soc.* 8, 269). Das Silbersalz liefert mit Acetobromglucose in siedendem Xylol 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-d-glucose-1-[2-oxy-4-methyl-benzoat] und 2-[2.3.4.6-Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-4-methyl-benzoessäure (JOSEPHSON, *A.* 464, 232). — Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart pflanzlicher Oxydasen: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* 52 I, 5. Anti- rheumatische Wirkung von m-Kresotinsäure: STOCKMAN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 4 [1912], 100. — Zur Verwendung von m-Kresotinsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 405254; *Frdl.* 14, 972. — Nachweis geringer Mengen durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung schwach alkalischer Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* 48, 812. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von m-Kresotinsäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* 1927, 300.

Tri-m-kresotinsäure-titansäure  $TiC_{24}H_{20}O_8 =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} Ti(O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H)_3$ . B. Aus Tri-m-kresotinsäure-titanchlorid-hydrochlorid (s. u.) beim Aufbewahren an der Luft (ROSENHEIM, SORGE, *B.* 53, 935). Gelblich. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. — Ammoniumsalz  $TiC_{24}H_{19}O_9(NH_4)_2$ . Leicht löslich in Alkohol. — Pyridinsalz  $TiC_{24}H_{18}O_9(C_5H_5N)_2$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — Tri-m-kresotinsäure-titanchlorid-hydrochlorid  $TiCl(C_6H_4O_2)_3 + HCl$  (E I 100). Leicht löslich in Alkohol.

Titan-di-m-kresotinat  $Ti(C_6H_4O_2)_2$  (E I 100). B. Beim Erhitzen von Tri-m-kresotinsäure-titansäure (s. o.) im Kohlendioxidstrom (ROSENHEIM, SORGE, *B.* 53, 935). Beim Kochen von 2 Mol m-Kresotinsäure mit 1 Mol Titan(IV)-chlorid in Benzol (R., S.). — Basisches Ammoniumsalz  $TiO(C_6H_4O_2)(NH_4)_2$ . Gelbe Krystalle. — Basisches Kaliumsalz  $TiO(C_6H_4O_2)K_2$ . Stark doppelbrechende, gelbe Nadeln. — Basisches Pyridinsalz  $TiO(C_6H_4O_2)(C_5H_5N)_2$ . Gelb.

2-Methoxy-4-methyl-benzoessäure  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 234). Liefert mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure 6-Methoxy-4-methyl-3-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzo- säure, 6-Methoxy-4-methyl-3-[α,β,β-tetrachlor-äthyl]-benzoessäure und 6-Methoxy-4-methyl- 3-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzoessäure-sulfonsäure-(5) (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 2, 3; 6, 255; C. 1926 I, 67; 1929 II, 874).

2-Acetoxy-4-methyl-benzoessäure, Acetyl-m-kresotinsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 234; E I 100). B. Aus m-Kresotinsäure und Acetanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen Chinolin ohne Lösungsmittel oder bei Gegenwart geringer Mengen Pyridin in Äther (BAYER & Co., D.R.P. 386679; C. 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 1239). — F: 139°. — Liefert beim Erhitzen unter 12 mm VI.  $CH_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  Druck geringe Mengen α-Di-m-kresotid (Formel VI; Syst. Nr. 2767) (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 13).

2-Trimethylacetoxy-4-methyl-benzoessäure, Trimethylacetyl-m-kresotinsäure  $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus m-Kresotinsäure und Trimethylacetylchlorid bei



Gegenwart von Dimethylanilin in siedendem Benzol (BAYER & Co., D.R.P. 337733; C. 1921 IV, 312; *Frdl.* 18, 779). — Blättchen (aus Benzol). F: 160°.

**2-Oxy-4-methyl-benzoessäure-methylester, m-Kresotinsäure-methylester**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 235; E I 101). F: 28°;  $K_{P_{13}}$ : 130° (ANSCHÜTZ, A. 439, 13);  $K_{P_{15}}$ : 138° (A., A. 442, 35).

**2-Methoxy-4-methyl-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 235). B. Durch Umsetzung von 2-Methoxy-4-methyl-benzoylchlorid mit Methanol (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). —  $K_{P_{14}}$ : 137—139°.

**2-Oxy-4-methyl-benzoessäure-phenylester, m-Kresotinsäure-phenylester**  $C_{14}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 235).  $K_{P_{13}}$ : 182° (ANSCHÜTZ, A. 439, 13). — Liefert beim Destillieren unter 100 mm Druck geringe Mengen  $\alpha$ -Di-m-kresotid (Formel VI; Syst. Nr. 2767).

**2-Acetoxy-4-methyl-benzoessäure-phenylester**  $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . F: 71—72° (ANSCHÜTZ, A. 439, 13). Destilliert unter 100 mm Druck unzersetzt.

**[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-[2-oxy-4-methyl-benzoessäure], m-Kresotoyl-m-kresotinsäure**  $C_{16}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus m-Kresotinsäure beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Dimethylanilin und Benzol (ANSCHÜTZ, A. 439, 14). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 162°.

**Methylester**  $C_{17}H_{16}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf m-Kresotoyl-m-kresotinsäure (ANSCHÜTZ, A. 439, 14). Aus  $\alpha$ -Di-m-kresotid (Formel VI; Syst. Nr. 2767) beim Erhitzen mit Methanol auf 100° (A.). — Nadeln (aus Methanol). F: 115°.

**2-Methoxy-4-methyl-benzoylchlorid**  $C_8H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$ . B. Aus 2-Methoxy-4-methyl-benzoessäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (MAUTHNER, J. pr. [2] 108, 395) oder mit Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 35). — Krystallisiert beim Abkühlen mit Eiswasser (M.).  $K_{P_{14}}$ : 149—151° (A.);  $K_{P_{15}}$ : 153—154° (M.).

**[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-[2-oxy-4-methyl-benzoylchlorid], m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-chlorid**  $C_{16}H_{12}O_4Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$ . B. Aus m-Kresotoyl-m-kresotinsäure durch Einw. von Thionylchlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, A. 439, 14). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°. — Liefert beim Behandeln mit Diäthylanilin in Benzol  $\alpha$ -Di-m-kresotid (Formel VI; Syst. Nr. 2767).

**2-Oxy-4-methyl-benzamid, m-Kresotinsäure-amid**  $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus m-Kresotinsäure-methylester bei Einw. von konzentriertem wässrigem Ammoniak (ANSCHÜTZ, A. 439, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (A., A. 442, 37). — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff bei 160—170° Di-m-kresotoylimid (s. u.) (A., A. 439, 15).

**m-Kresotinsäure- $[\beta$ -oxy-äthylamid]**  $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von m-Kresotinsäure-methylester mit  $\beta$ -Amino-äthylalkohol auf dem Wasserbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 442038; C. 1927 I, 2950; *Frdl.* 15, 1424). — Krystalle (aus Eisessig und Benzol). F: 88°.

**m-Kresotinsäure-acetylamid**  $C_{10}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von m-Kresotinsäure-amid mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 442, 23, 24). Aus O-Acetylm-kresotinsäure-amid beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Ammoniak sowie beim Kochen mit Eisessig (A.). — Nadeln (aus Benzol). F: 148—148,5°. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

**m-Kresotinsäure-benzoylamid**  $C_{16}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus m-Kresotinsäure-amid und Benzoylchlorid in Pyridin (ANSCHÜTZ, A. 442, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 169,5°. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. — Ammoniumsalz. Gelb. — Silbersalz  $AgC_{16}H_{13}O_3N$ . Schwefelgelber Niederschlag.

**2,2-Dioxy-4,4'-dimethyl-dibenzamid, Di-m-kresotoylimid**  $C_{18}H_{16}O_4N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO]_2NH$ . B. Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf m-Kresotinsäure-amid bei 160—170° (ANSCHÜTZ, A. 439, 15). Aus O-m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid (S. 140) durch Erhitzen oder durch Behandeln mit überschüssigem Ammoniak (A., A. 439, 15). — F: 212—213° (A., A. 442, 22). Sehr schwer löslich in Benzol (A., A. 439, 15). — Wird beim Kochen mit Eisessig teilweise in O-m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid umgelagert (A., A. 442, 25). — Salze: A., A. 439, 15. Ammoniumsalz  $NH_4C_{18}H_{16}O_4N$ . Gelber Niederschlag. Leicht zersetzlich. — Kupfersalz  $Cu(C_{18}H_{16}O_4N)_2 + H_2O$ . Grünlicher Niederschlag. — Silbersalz  $AgC_{18}H_{16}O_4N$ . Gelblicher Niederschlag. — Calciumsalz  $Ca(C_{18}H_{16}O_4N)_2 + 4H_2O$ . Schwefelgelber Niederschlag. — Strontiumsalz  $Sr(C_{18}H_{16}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Gelber Niederschlag. — Bariumsalz  $Ba(C_{18}H_{16}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Schwefelgelber Niederschlag. — Quecksilbersalz  $Hg(C_{18}H_{16}O_4N)_2 + 3H_2O$ . Niederschlag.

**2-Methoxy-4-methyl-benzamid**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-benzoylamid (s. u.) mit Natronlauge (ANSCHÜTZ, A. 442, 36). — F: 145°.

**2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-benzoylamid**  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des m-Kresotinsäure-benzoylamids beim Behandeln mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, A. 442, 36). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. — Bei der Einw. von Natronlauge entstehen 2-Methoxy-4-methyl-benzamid und Benzoesäure.

**2-Oxy-2'-methoxy-4,4'-dimethyl-dibenzamid**  $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Aus m-Kresotinsäure-amid und 2-Methoxy-4-methyl-benzoylchlorid in Pyridin (ANSCHÜTZ, A. 442, 37). Durch Umsetzen des Silbersalzes des Di-m-kresotylimids (S. 139) mit Methyljodid (A.). — F: 196—197°. — Liefert bei der Einw. von Natronlauge m-Kresotinsäure-amid und 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure.

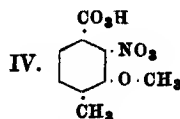
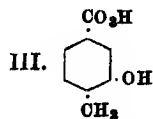
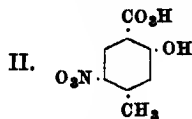
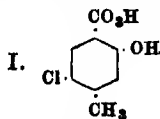
**2-Acetoxy-4-methyl-benzamid, O-Acetyl-m-kresotinsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus m-Kresotinsäure-amid beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin bei  $-15^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 442, 23). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf  $80^\circ$  vorgewärmtes Bad je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen  $120^\circ$  und  $131^\circ$  (A., A. 442, 22). — Geht beim Erhitzen, beim Behandeln mit Ammoniak oder beim Kochen mit Eisessig in m-Kresotinsäure-acetylamid über.

**[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-[2-oxy-4-methyl-benzamid], O-m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid**  $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-chlorid oder  $\alpha$ -Di-m-kresotid (Formel VI auf S. 138; Syst. Nr. 2767) beim Behandeln mit der berechneten Menge Ammoniak (ANSCHÜTZ, A. 489, 14). — Nadeln (aus Benzol). — Gibt beim Erhitzen Di-m-kresotoylimid (S. 139), beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz des Di-m-kresotoylimids.

**5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Chlor-m-kresotinsäure (p-Chlor-m-kresotinsäure)**  $C_8H_7O_3Cl$ , Formel I (H 236; E I 101). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2,7-dimethyl-chromon mit 1 n-Natronlauge (WITTIG, B. 57, 92). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 5-Chlor-2-acetoxy-4-methyl-acetophenon mit Propionsäure-anhydrid und Natriumpropionat auf  $190$ — $200^\circ$  und nachfolgenden Kochen mit 2 n-Natronlauge (W., A. 446, 164, 200). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 585.

**5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Nitro-m-kresotinsäure**  $C_8H_7O_5N$ , Formel II (H 237; E I 104). *B.* Durch Nitrieren von m-Kresotinsäure (vgl. H 237) mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (CHATTAWAY, CALVET, Soc. 1928, 1094; An. Soc. españ. 26, 75; C. 1928 I, 2618) oder mit einer etwa 50%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,5) bei  $30$ — $40^\circ$  (RINKES, R. 45, 847; vgl. VARMA, KULKARNI, Am. Soc. 47, 145). Bei der Hydrolyse von 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-benzoesäure (s. u.) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CH., CA., Soc. 1928, 1093; An. Soc. españ. 26, 75). — F:  $225^\circ$  (CH., CA.),  $249^\circ$  (R.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung (CH., CA.).

**5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 237). *B.* Durch Oxydation einer sodaalkalischen Lösung von 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglykolsäure mit Kaliumpermanganat, neben 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure (CHATTAWAY, CALVET, Soc. 1928, 1093; An. Soc. españ. 26, 75; C. 1928 I, 2617). — Nadeln (aus Wasser). F:  $166^\circ$ . Unlöslich in Ligroin.



**14. 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure, 3-Oxy-p-toluylsäure**  $C_8H_7O_3$ , Formel III (H 237). F:  $207,0^\circ$  (SIDGWICK, Soc. 117, 402; vgl. SI., EWBANK, Soc. 119, 981),  $208,5^\circ$  bei schnellem Erhitzen (SI., E.). Löslichkeit in Wasser bei  $100^\circ$ : 4,36 g in 100 g Lösung (SI.). Löslichkeitsdiagramme der Systeme mit Wasser zwischen  $98,8^\circ$  und  $208,5^\circ$ , mit Benzol zwischen  $131,6^\circ$  und  $202,5^\circ$  und mit n-Heptan zwischen  $180^\circ$  und  $207,0^\circ$ . SI., E., Soc. 119, 981, 982, 987. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei  $100^\circ$ : SI., Soc. 117, 404.

**3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 238). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) und Acetanhydrid unter Kühlung mit Eiswasser 2-Nitro-3-methoxy-4-methyl-benzoesäure (SIMONSEN, RAU, Soc. 119, 1340, 1342).

**3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 238). F:  $51$ — $52^\circ$  (SIMONSEN, RAU, Soc. 119, 1342 Ann.).

**2-Nitro-3-methoxy-4-methyl-benzoessäure**  $C_9H_9O_4N$ , Formel IV. *B.* Aus 3-Methoxy-4-methyl-benzoessäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) und Acetanhydrid unter Kühlung mit Eiswasser (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1340, 1342). — Prismen (aus viel Wasser). *F.*: 165—166°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak auf dem Wasserbad 2-Amino-3-methoxy-4-methyl-benzoessäure.

**Amid**  $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-3-methoxy-4-methyl-benzoessäure über das Chlorid (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1342). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 142°.

**15. 4-Oxymethyl-benzoessäure, 4<sup>1</sup>-Oxy-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylalkohol**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 239). *B.* Entsteht aus 4-Chlormethyl-benzoessäure (vgl. H 239) bereits beim Kochen mit Wasser (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004).

**4-Acetoxy-methyl-benzoessäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Oxymethyl-benzoessäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2192). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 123—124°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Alkalilauge.

**4-Chlormethyl-benzoessäure - [4-carboxy-benzylester]**  $C_{10}H_9O_4Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch kurzes Kochen des Natriumsalzes der 4-Chlormethyl-benzoessäure mit Wasser, neben 4-Oxymethyl-benzoessäure (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 221°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge quantitativ das Natriumsalz der 4-Oxymethyl-benzoessäure.

**4-Oxymethyl-benzoessäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxymethyl-benzoessäure mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 1145). — *Kp.*: 161—163°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 107° (C., *Am. Soc.* 47, 1147).

**4-Benzoyloxymethyl-benzoessäure-äthylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxymethyl-benzoessäure-äthylester mit Benzoylchlorid und Soda in Äther (CASE, *Am. Soc.* 47, 1146). — Schweres Öl. *Kp.*: 203—207°. Unlöslich in Wasser.

**4-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-benzoessäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Oxymethyl-benzoessäure-äthylester und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (CASE, *Am. Soc.* 47, 1146). — Bläugelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 86°. Unlöslich in Wasser.

**Carbamidsäure-[4-carbäthoxy-benzylester]**  $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Versetzen von 4-Oxymethyl-benzoessäure-äthylester mit flüssigem Phosgen, Erhitzen des allmählich angewärmten Reaktionsgemisches auf dem Dampfbad unter Durchleiten von Luft und Eingießen in eine kalte gesättigte Lösung von Ammoniak in Benzol (CASE, *Am. Soc.* 47, 1146). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 119°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**4-Oxymethyl-benzoessäure-propylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxymethyl-benzoessäure mit Propylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 1145). — *Kp.*: 164—165°.

**4-Oxymethyl-benzoessäure-butylester**  $C_{12}H_{16}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CASE, *Am. Soc.* 47, 1145). — *Kp.*: 169—170°.

**4-Oxymethyl-benzoessäure-isobutylester**  $C_{12}H_{16}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CASE, *Am. Soc.* 47, 1145). — *Kp.*: 169—172°.

**4-Oxymethyl-benzoessäure-benzylester**  $C_{15}H_{14}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* In geringer Menge aus 4-Oxymethyl-benzoessäure beim Erhitzen mit Benzylalkohol auf 245° oder in Gegenwart von wenig Schwefelsäure auf dem Dampfbad oder beim Erhitzen mit Benzylchlorid in Sodalösung auf 110—115° (CASE, *Am. Soc.* 47, 1145). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 63°. *Kp.*: ca. 200—210°.

**4-Äthoxymethyl-benzoessäure-benzylester**  $C_{17}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Äthoxymethyl-benzoylchlorid mit Benzylalkohol auf dem Dampfbad (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). — Öl. *Kp.*: 198—201°.

**4-Äthoxymethyl-benzoessäure-[4-carbäthoxy-benzylester]**  $C_{20}H_{22}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Äthoxymethyl-benzoylchlorid mit 4-Oxymethyl-benzoessäureäthylester auf dem Dampfbad (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). — *F.*: 36° bis 37°. *Kp.*: 243—244°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**4-Äthoxymethyl-benzoessäure-[β-dialthylamino-äthylester]**  $C_{16}H_{24}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Äthoxymethyl-benzoylchlorid mit

$\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol auf dem Dampfbad (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). — Öl.  $Kp_2$ : 183—185°. — Anästhesierende Wirkung des Hydrochlorids: C., *Am. Soc.* 47, 3003. — Hydrochlorid  $C_{11}H_{25}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Essigester). F: 122—123°. Löslich in Wasser und Alkohol.

4-Äthoxymethyl-benzoylchlorid  $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot COCl$ . B. Beim Kochen von 4-Äthoxymethyl-benzoesäure mit Thionylchlorid (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). —  $Kp_2$ : 136—138°.

4-Oxymethyl-benzamid  $C_8H_9O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . Diese Konstitution kommt der von BANSE (*B.* 27 [1894], 2170) als 4-Cyan-benzylalkohol (H 240) beschriebenen Verbindung zu (ASHLEY, *Mitarb.*, *Soc.* 1942, 109, 114).

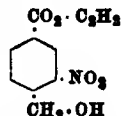
4-Oxymethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylalkohol  $C_8H_9ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . Die H 240 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 4-Oxymethyl-benzamid gewesen (ASHLEY, *Mitarb.*, *Soc.* 1942, 109, 114). — B. 4-Oxymethyl-benzonitril entsteht bei 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 4-Cyan-benzylchlorid mit Kaliumcarbonat-Lösung (ASHLEY, *Mitarb.*, *Soc.* 1942, 114). — F: 41—42°.  $Kp_{23}$ : 203°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 112—113°.

4-Methoxymethyl-benzonitril  $C_9H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Cyan-benzylbromid und Natriumäthylat in Methanol (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 693). —  $Kp_{12}$ : 125—127°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin unter Druck bei 110—130° 4-Methoxymethyl-benzylamin, Bis-[4-methoxymethyl-benzyl]-amin und geringe Mengen anderer Produkte (v. BR., Z.; v. BR., BLESSING, *Z.*, *B.* 56, 2000).

4-Äthoxymethyl-benzonitril  $C_{10}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Cyan-benzylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 235). —  $Kp_{12}$ : 135°. — Geht bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei ca. 120° zu 50% in 4-Äthoxymethyl-benzylamin und zu 30—35% in Bis-[4-äthoxymethyl-benzyl]-amin über.

4-Phenoxymethyl-benzonitril  $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Cyan-benzylbromid und Natriumphenolat in Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 233). — Krystalle. F: 65°.  $Kp_{12}$ : 205°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 120° 4-Phenoxymethyl-benzylamin und Bis-[4-phenoxymethyl-benzyl]-amin.

3-Nitro-4-oxymethyl-benzoesäure-äthylester  $C_{10}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 3-Nitro-4-acetoxymethyl-benzonitril mit alkoh. Salzsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 3007). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 115—116°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 125—126°.



3-Nitro-4-acetoxymethyl-benzoesäure-äthylester  $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure-äthylester mit überschüssigem wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (CASE, *Am. Soc.* 47, 3006). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 57—58°.

3-Nitro-4-benzoyloxymethyl-benzoesäure-äthylester  $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro-4-oxymethyl-benzoesäure-äthylester mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin (CASE, *Am. Soc.* 47, 3007). — Bläugelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°.

3-Nitro-4-oxymethyl-benzoesäure-butylester  $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 3-Nitro-4-acetoxymethyl-benzonitril mit butylalkoholischer Salzsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 3008). — Schweres gelbes Öl.  $Kp_2$ : 198—203°.

3-Nitro-4-acetoxymethyl-benzonitril  $C_{10}H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$  (H 240). Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 3-Nitro-4-oxymethyl-benzoesäure-äthylester und reagiert analog mit butylalkoholischer Salzsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 3007).

4-Mercaptomethyl-benzoesäure, 4<sup>1</sup>-Mercapto-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylmercaptan  $C_8H_9O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 4-Cyan-benzylmercaptan mit konz. Salzsäure (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

Äthylester, 4-Carbäthoxy-benzylmercaptan  $C_{10}H_{11}O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 4-Carboxy-benzylmercaptan mit alkoh. Salzsäure (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2553). Als Hauptprodukt neben 4,4'-Dicarbäthoxy-dibenzylsulfid (s. u.) bei der Umsetzung von 4-Carbäthoxy-benzylchlorid mit Natriumhydrosulfid in siedendem Alkohol (B., FR., FL.). — Fast geruchloses Öl.  $Kp_2$ : 140—141°.

4,4'-Dicarbäthoxy-dibenzylsulfid  $C_{20}H_{21}O_2S = (C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$ . B. Bei der Umsetzung von 4-Carbäthoxy-benzylchlorid mit Natriumsulfid in siedendem Alkohol (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2553). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°.

4-Mercaptomethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylmercaptan  $C_8H_9NS = HS \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch längeres Erwärmen des Natriumsalzes der 4-Cyan-benzylthioschwefelsäure (S. 143) mit konz. Schwefelsäure auf 70° (Poggi, *R. A. L.* [6] 2, 426). Durch Kochen von 6-Oxy-2-[4-cyan-

benzylmercapto]-4-methyl-pyrimidin mit 6 n-Salzsäure (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2551). In geringer Menge neben überwiegenden Mengen 4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid (s. u.) bei der Einw. von Natriumhydrogensulfid auf 4-Cyan-benzylchlorid in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff (B., FR., FL.). — Tafeln (aus Petroläther). Riecht nach Knoblauch (B., FR., FL.). F: 37° (B., FR., FL.), 43° (P.). Kp<sub>7</sub>: 135—138° (B., FR., FL.). Sublimiert langsam (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser (P.). — Wird durch Luft in Alkohol oder in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (P.; B., FR., FL.) sowie durch Jod in warmem Alkohol (P.) zu 4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid oxydiert. Gibt mit alkoh. Quecksilber(II)-nitrat-Lösung einen Niederschlag (B., FR., FL.). Das Natriumsalz gibt mit 4-Cyan-benzylchlorid in siedendem Alkohol 4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid (B., FR., FL.).

**4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S = (NC·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S (H 241). B. Aus dem Natriumsalz des 4-Cyan-benzylmercaptans und 4-Cyan-benzylchlorid in siedendem Alkohol (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552). Zur Bildung bei der Einw. von alkoh. Alkalihydrogensulfid-Lösung auf 4-Cyan-benzylchlorid vgl. B., FR., FL. — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

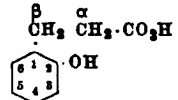
**4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = [NC·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·S—]<sub>2</sub>. B. Aus 4-Cyan-benzylmercaptan durch Oxydation mit Jod in warmem Alkohol (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 427) oder durch Oxydation mit Luft in Alkohol oder in kaltem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (P.; BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5° (P.), 148° (B., FR., FL.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol (P.).

**4-Cyan-benzylthioschwefelsäure** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>S·S·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CN. B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 4-Cyan-benzylchlorid mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426). — Das Natriumsalz liefert bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70° 4-Cyan-benzylmercaptan. — Natriumsalz NaC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>. Krystalle.

[KOBEL]

### 3. Oxy-carbonsäuren C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

1. **β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-o-cumarsäure, Mellilotsäure** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel (H 241; E I 105); diese stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von Hydro-o-cumarsäure und Mellilotsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — V. Als Verbindung mit Cumarin in Melilotus



altissimus und Melilotus albus (NAVEZ, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 159, 173; *C.* 1923 I, 65). — B. Aus o-Cumarsäure bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 120—150° (Tetralin-Ges., D.R.P. 355650; *C.* 1922 IV, 499; *Frdl.* 14, 549) oder mit 2%igem Natriumamalgam und Wasser (MARUI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 699; *C.* 1923 II, 1325). — F: 82—84° (MA.). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an Bleielektroden 6-Oxy-3.4-dihydro-cumarin und hochsiedende harzige Produkte (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 409). — Pharmakologische Wirkung auf Frösche: FROMBERG, *Bio. Z.* 105, 142. — Natriumsalz NaC<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt brennend (MA.). — Kaliumsalz KC<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Schmeckt brennend (MA.). — Calciumsalz Ca(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Krystalle (aus Wasser). Schmeckt weniger brennend als die beiden Alkalisalze (MA.). — Uranylsalze: UO<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub>O. Rotbraun, plastisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 263). — UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>. Hellbraun, amorph. Verkohlt bei ca. 300°. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Mü.).

**β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, 2-Methoxy-hydrozimtsäure-methylester** C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (H 242; E I 105). B. Aus 2-Methoxy-zimtsäure-methylester und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 130—170° unter Druck (Tetralin-Ges., D.R.P. 355650; *C.* 1922 IV, 499; *Frdl.* 14, 549).

**Hydro-o-cumarsäure-äthylester, Mellilotsäure-äthylester** C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 242). B. Beim Kochen von Hydro-o-cumarsäure mit alkoh. Schwefelsäure (MARUI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 701; *C.* 1923 II, 1325). Durch Hydrierung von Cumarsäure-äthylester in Gegenwart von Palladium in Alkohol unter Druck (CLAISEN, *B.* 54, 202). — F: 36—36,5° (CL.). Kp<sub>760</sub>: 272—273° (MA.). Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LBY, *Ph. Ch.* 94, 418, 440. — Schmeckt brennend (MA., *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 696).

**Hydro-o-cumarsäure-amid, Mellilotsäure-amid** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub> (H 242). Krystalle (aus Äther). F: 92° (MARUI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 701; *C.* 1923 II, 1325). — Schmeckt brennend.

**Dimeres Mellilotsäure-amid** C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (?). B. Als solches wird eine Verbindung angesehen, die in geringer Menge bei der Einw. von Säuren auf alkal. Lösungen von 3.4-Dihydro-cumarin-imid-hydrochlorid (Syst. Nr. 2463) entsteht (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1602). —

Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164°. Löslich in Aceton, Eisessig und heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

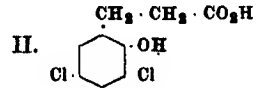
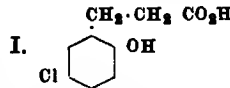
**2-Acetoxy-hydrozimtsäure-amid, O-Acetyl-mellilotsäure-amid**  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von Mellilotsäure-amid mit Acetanhydrid und Pyridin in der Kälte (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1599). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 68—70°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Methylenchlorid und heißem Wasser, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 80—85° Acetyl-mellilotsäure-nitril.

**2-Oxy-hydrozimtsäure-nitril, Hydro-o-cumarsäure-nitril, Mellilotsäure-nitril**  $C_9H_9ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Behandeln von Acetyl-mellilotsäure-nitril mit wäbr. Alkali (HOUBEN, PFANKUCH B. 59, 1600). — Zähflüssigkeit.  $Kp_1$ : 147—149°. — Liefert bei längerer Einw. von Chlorwasserstoff in Äther 3.4-Dihydro-cumarin-imid-hydrochlorid (Syst. Nr. 2463).

**2-Acetoxy-hydrozimtsäure-nitril, Acetyl-mellilotsäure-nitril**  $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von O-Acetyl-mellilotsäure-amid mit Phosphoroxychlorid auf 80—85° (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1599). — Krystalle. F: 60—61°.  $Kp_{1,3}$ : 144°. In der Wärme sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

**2-[3-Nitro-benzoyloxy]-hydrozimtsäure-nitril, [3-Nitro-benzoyl]-mellilotsäure-nitril**  $C_{12}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von Mellilotsäure-nitril mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin in Chloroform (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1600). — Krystalle (aus Eisessig). F: 164—165°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

**$\beta$ -[5-Chlor-2-oxy-phenyl]-propionsäure, 5-Chlor-2-oxy-hydrozimtsäure, 5-Chlor-hydro-o-cumarsäure**  $C_9H_9O_2Cl$ , Formel I. B. Bei der Reduktion von



6-Chlor-cumarin mit Natriumamalgalam in wäbr. Suspension (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 386 619; C. 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 1425). — F: 142°. — Geht beim Erhitzen in 6-Chlor-3.4-dihydro-cumarin über.

**$\beta$ -[3.5-Dichlor-2-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dichlor-2-oxy-hydrozimtsäure, 3.5-Dichlor-hydro-o-cumarsäure**  $C_9H_7O_2Cl_2$ , Formel II. B. Bei allmählicher Zugabe von Natriumamalgalam zu einer wäbr. Suspension von 6.8-Dichlor-cumarin oder zu einer mit Eisessig versetzten alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-o-cumarsäure (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 386 619; C. 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 1425). — F: 122°. — Liefert beim Erhitzen auf 210° 6.8-Dichlor-3.4-dihydro-cumarin.

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimtsäure, O-Methyl- $\alpha,\beta$ -dibrom-hydro-o-cumarsäure, O-Methyl- $\alpha,\beta$ -dibrom-mellilotsäure**  $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

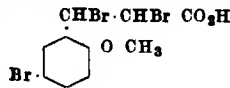
a) Höher-schmelzende Form (H 243; E I 105). B. Entsteht bei der Einw. von Brom auf O-Methyl-cumarsäure oder O-Methyl-cumarinsäure in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (H 243; E I 105), neben geringeren Mengen der niedrigers-schmelzenden Form (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 196, 198). Aus der niedrigers-schmelzenden Form beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Toluol (R., H., *Am. Soc.* 50, 198). Trennung von der niedrigers-schmelzenden Form durch Krystallisation aus Toluol unterhalb 100°: R., H. — Krystalle (aus Toluol). F: 177° (unter stürmischer Zersetzung) (R., H.), 175° (BILLMANN, LUND, *A. ch.* [9] 18, 275). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 20° in Schwefelkohlenstoff: 0,33; in Chloroform: 3,73; in Toluol: 2,08; bei 100° in Toluol: 6,91 (R., H.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in absolutem Alkohol O-Methyl-cumarsäure zurück (B., L., *A. ch.* [9] 18, 275). Bei der Einw. von Brom in verd. Essigsäure entsteht 5. $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure (B., L., *A. ch.* [9] 18, 279; R., H., *Am. Soc.* 50, 200). Wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure hydrolysiert (B., L., *A. ch.* [9] 18, 275). Zersetzt sich bei der Destillation mit Wasserdampf unter Bildung von  $\beta$ -Brom-2-methoxy-styrol (B., L., *A. ch.* [9] 18, 277). Gibt beim Behandeln mit kalter 50%iger Kalilauge hauptsächlich  $\beta$ -Brom-2-methoxy-styrol, mit gesättigter methylnalkoholischer Kalilauge hauptsächlich niedrigers-schmelzende  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 199; vgl. dazu PERKIN, *Soc.* 89 [1881], 422). Liefert beim Schütteln mit überschüssigem kaltem Methanol niedrigers-schmelzende  $\alpha$ -Brom-2. $\beta$ -dimethoxy-hydrozimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 202).

b) Niedrigers-schmelzende Form. B. s. bei der höher-schmelzenden Form. — Nadeln (aus Toluol). F: 134° (unter geringer Zersetzung) (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 198). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 20° in Schwefelkohlenstoff: 1,54; in Chloroform: 14,5; in Toluol: 4,88; bei 100° in Toluol: 45,91 (R., H.). — Geht beim Schmelzen langsam, oberhalb des Schmelzpunktes schneller in die höher-schmelzende Form über; allmähliche Umwandlung erfolgt auch beim Kochen mit Toluol (R., H.). Reagiert mit Bromwasser unvollständig unter Bildung von 5. $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 200). Gibt beim

Schütteln mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 202). Liefert bei der Einw. von kalter 50%iger Kalilauge höherschmelzende  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 199). Beim Behandeln mit kaltem Methanol entsteht höherschmelzende  $\alpha$ -Brom-2- $\beta$ -dimethoxy-hydrozimtsäure (R., H., *Am. Soc.* 50, 203).

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 5- $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure, 5-Brom-2-methoxy-zimtsäure-dibromid, O-Methyl-5- $\alpha,\beta$ -tribrom-mellotsäure  $C_{10}H_9O_3Br_3$ , s. nebenstehende Formel (H 243 als  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure beschrieben).

B. Durch Eintragen einer wäbr. Suspension von O-Methyl-cumarsäure oder O-Methyl-cumarinsäure in eine wäbr. Lösung von Brom und Kaliumbromid bei Zimmertemperatur (BIILMANN, LUND, *A. ch.* [9] 18, 272, 278). Aus 5-Brom-2-methoxy-zimtsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (B., RIMBERT, *Bl.* [4] 33, 1479). Durch Bromierung von höherschmelzender oder weniger gut auch von niedrigerschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimtsäure in verd. Essigsäure (B., L., *A. ch.* [9] 18, 279; REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 200). — Krystalle (aus Benzol). F: 201° (B., R.; REI., H.). — Liefert bei der Einw. von gesättigter methylalkoholischer Kalilauge niedrigerschmelzende und geringe Mengen höherschmelzende 5- $\alpha$ -Dibrom-2-methoxy-zimtsäure (REI., H.). Gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 5- $\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure (B., L.).



$\beta$ -[2-Mercapto-phenyl]-propionsäure, 2-Mercapto-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 105). B. Beim Eintragen von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure in Kaliumäthylxanthogenat-Lösung bei 70° und Kochen des erhaltenen Öls mit alkoh. Kalilauge (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1974). — F: 118°.

2.  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

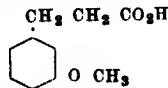
$\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-propionsäure, 3-Methoxy-hydrozimtsäure, Methyläther-hydro-m-cumarsäure  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 244). B. Durch Hydrierung von 3-Methoxy-zimtsäure in Gegenwart von Nickel in sodaalkalischer Lösung (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 374). Zur Bildung aus 3-Methoxy-zimtsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (H 244) vgl. HELFER, *Helv.* 7, 947; SLOTTA, HELLER, *B.* 63 [1930], 3038. — F: 50° (HELFER), 51° (BE., HO.).

$\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, 3-Methoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle. F: 29—30° (HELFER, *Helv.* 7, 947).  $K_{P_{14}}$ : 150—152°.

$\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-propionylchlorid, 3-Methoxy-hydrozimtsäure-chlorid  $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus 3-Methoxy-hydrozimtsäure durch Behandeln mit Thionylchlorid (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1503; BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 375). — Hellgelbes Öl.  $K_{P_{17}}$ : 155—160° (B., H.);  $K_{P_{13}}$ : 165° (I., P.). — Bräunt und zersetzt sich an feuchter Luft oder am Licht unter Chlorwasserstoff-Abspaltung (I., P.; B., H.). Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther hauptsächlich 5-Methoxy-hydrindon-(1) (I., P.; B., H.), neben 5-Oxy- und 7-Oxy-hydrindon-(1) (I., P.).

$\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-propionamid, 3-Methoxy-hydrozimtsäure-amid  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von 3-Methoxy-hydrozimtsäure-methylester mit konz. Ammoniak (HELFER, *Helv.* 7, 948). — Nadeln. F: 56°.  $K_{P_9}$ : 218—219°.

$\beta$ -[6-Chlor-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, 6-Chlor-3-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von diazotierter 6-Amino-3-methoxy-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72—73°.  $K_{P_{11}}$ : 200°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgenden Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-7-oxy-hydrindon-(1).



3.  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-p-cumarsäure, Phloretinsäure  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 244; E I 106). V. Wurde in einem Fall von Alkaptonurie im Harn nachgewiesen (DE SANCTIS, FIORE, *C.* 1922 III, 202). — B. Zur Bildung aus 4-Amino-hydrozimtsäure (H 245) vgl. HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* 50, 244. 4-Oxy-hydrozimtsäure entsteht neben anderen Produkten bei der elektrolitischen Oxidation von Hydrozimtsäure an einer Bleidioxid-Anode in 2n-Schwefelsäure (FICHTER, SEXTI, *Festschrift f. A. Tschireh* [Leipzig 1926], S. 410, 411; *C.* 1927 II, 54). Neben anderen Produkten bei 40-tägiger Einw. von *Bac. proteus vulgaris* auf dl-Tyrosin bei 37° (TSUDJI,

*Acta Sch. med. Univ. Kioto* 1, 443; *C.* 1920 III, 488). — F: 130° (korr.) (H., K., *J. biol. Chem.* 50, 245). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUVEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 586. Wird vom menschlichen Organismus nach Verabreichung per os entgegen älteren Angaben (H 245) unverändert ausgeschieden (POWER, SHERWIN, *Arch. internal Med.* 89, 62, 66; *C.* 1928 II, 1358). — Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von diazotierter Sulfanilsäure: H., K., *J. biol. Chem.* 50, 253, 269. Trennung von Stoffwechselprodukten des Tyrosins: H., K., *J. biol. Chem.* 50, 271.

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 245; E I 106). Zur Darstellung durch Reduktion von 4-Methoxyzimtsäure mit Natriumamalgam vgl. CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 1448. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 25° 3-Nitro-4-methoxy-hydrozimtsäure und 3,5-Dinitro-4-oxy-hydrozimtsäure (C., G., H., *Soc.* 1929, 1452). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 160—170° erhält man 1-Phenyl-3-[4-methoxyphenyl]-propen-(1),  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure und Zimtsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 121, 2387; I., SHOPPEE, *Soc.* 1929, 449).

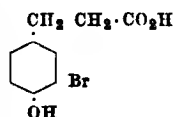
$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, 4-Methoxy-hydrozimtsäure-äthylester  $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Methoxy-hydrozimtsäure und 3%iger alkoholischer Salzsäure (KINDLER, *A.* 452, 99, 110). —  $K_{P14}$ : 165°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch sehr verdünnte wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 110; *Ar.* 1929, 544.

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-propionamid, 4-Methoxy-hydrozimtsäure-amid  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 246; E I 107). B. Aus 4-Methoxy-hydrozimtsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid in Chloroform und einer Lösung von Natriumhydroxyd in Ammoniak (D: 0,88) (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 1448).

4-Methoxy-hydrozimtsäure-dimethylamid  $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen des Dimethylammoniumsalzes der 4-Methoxy-hydrozimtsäure auf 200° (KINDLER, *Ar.* 1927, 405). — Dickflüssiges Öl.  $K_{P17}$ : 200° (korr.). — Gibt bei der elektrolitischen Reduktion in alkoh. Salzsäure bei 40° an Bleielektroden N.N-Dimethyl- $\gamma$ -[4-methoxyphenyl]-propylamin.

$\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propionitril, 4-Oxy-hydrozimtsäure-nitril  $C_9H_9ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (E I 107). B. Beim Diazotieren von 4-Amino-hydrozimtsäure-nitril in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (ZEMPLÉN, Mitarb., *B.* 61, 2492).

$\beta$ -[3-Brom-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_9O_3Br$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Dibromphlorrhizin mit Barytwasser auf dem Wasserbad, neben linksdrehendem Bromphlorin (MISAKI, *J. Biochem. Tokyo* 5, 10; *C.* 1925 II, 1529). — Tafeln (aus Wasser). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser, sehr leicht in Soda-lösung.



$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure, 4-Methoxy-zimtsäure-dibromid  $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (H 246; E I 107). B. Beim Leiten von Bromdampf über 4-Methoxy-zimtsäure (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 192; *C.* 1926 I, 70). — F: 160° (korr.) (VAN DUIN, *R.* 45, 347), 149° (korr.; Zers.) (H., S.). — Liefert beim Kochen mit Wasser  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol und geringe Mengen 4-Methoxy-zimtsäure (H., S., *J. indian Inst. Sci.* 8, 198; *C.* 1926 I, 70). Beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder Eisessig bildet sich 4-Methoxy-zimtsäure zurück (VAN DUIN, *R.* 45, 347). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Dimethylanilin-Lösung  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol und weniger  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 123° (H., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 199; *C.* 1926 I, 71). Beim Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol entsteht neben überwiegenden Mengen  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 155° (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460).

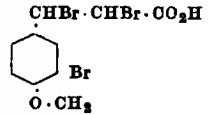
Methylester  $C_{11}H_{13}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 247). B. Beim Kochen des Äthylesters mit Natriummethylat-Lösung (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 197; *C.* 1926 I, 71). — Prismen (aus Petroläther). F: 118—119° (korr.) (H., S.). — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure (F: 188°) und wenig Allo- $\alpha$ -brom-4-methoxy-zimtsäure (F: 101—102°) (H., S.; REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460).

Äthylester  $C_{13}H_{15}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 247). Zur Bildung aus 4-Methoxy-zimtsäure-äthylester und Brom vgl. BUNGE, *Ж.* 41, 460; *C.* 1909 II, 819; HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 193; *C.* 1926 I, 70; VAN DUIN, *R.* 45, 347. — F: 115° (korr.) (VAN D.), 111—112° (korr.) (H., S.). — Beim Behandeln mit 1 Mol alkoh. Kalilauge oder Dimethylanilin-Lösung bei 25° erhält man ein Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure-äthylester, das bei Verseifung  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure (F: 188°) und geringere



Mengen Allo- $\alpha$ -brom-4-methoxy-zimtsäure (F: 101—102°) liefert (H., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 195; C. 1926 I, 71). Beim Kochen mit 1 Mol Dimethylanilin in Alkohol entstehen außer den stereoisomeren  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure-äthylestern 4-Methoxy-zimtsäure-äthylester und 4-Methoxy-phenylpropionsäure-äthylester (H., S.).

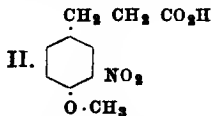
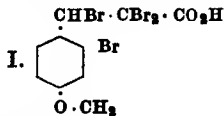
$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 3, $\alpha,\beta$ -Tribrom-4-methoxy-hydrozimtsäure, 3-Brom-4-methoxy-zimtsäure dibromid  $C_{10}H_9O_2Br_3$ , s. nebenstehende Formel (H 247 als  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure beschrieben). Liefert bei der Einw. von kalter methylalkoholischer Salzsäure 3, $\alpha$ -Dibrom-4-methoxy-zimtsäure-methylester (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2461). Gibt bei der Einw. von kaltem Wasser oder beim Kochen mit 30%iger Kalilauge 3, $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-styrol.



$\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-4-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Brom auf  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 123° in Chloroform bei 25° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 191, 204; C. 1926 I, 71). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 145° (korr.).

Äthylester  $C_{12}H_{13}O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht bei der Einw. von Brom auf das bei der Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure-äthylester mit 1 Mol kalter alkoholischer Kalilauge erhaltene Gemisch der stereoisomeren  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure-äthylester (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 191, 204; C. 1926 I, 71). — Nadeln (aus Chloroform). F: 106—108° (korr.).

$\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[2-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2, $\alpha,\alpha,\beta$ -Tetrabrom-4-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_9O_2Br_4$ , Formel I. B. Bei längerer Einw. von Bromdampf auf das Natriumsalz der  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 191, 203; C. 1926 I, 71). — Krystalle (aus Äther). F: 117—118° (korr.).



$\beta$ -[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-4-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{11}O_5N$ , Formel II. B. Beim Behandeln von 4-Methoxy-hydrozimtsäure mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 25°, neben geringeren Mengen 3,5-Dinitro-4-oxo-hydrozimtsäure (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 1452). — Hellgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 128° bis 130,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Amid  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Aufbewahren von 3-Nitro-4-methoxy-hydrozimtsäure mit Thionylchlorid in Chloroform, zuletzt bei 49°, und Behandeln der Reaktionslösung mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Ammoniak (D: 0,88) (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 1452). — Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 126,5° bis 127°. — Liefert beim Erwärmen mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung auf 70—80° 3-Nitro-4-methoxy- $\beta$ -phenäthylamin; bei Anwendung von zu wenig Alkali wurde einmal eine Verbindung  $C_{10}H_{12}O_7N_4$  (F: 197—198°) erhalten.

$\beta$ -[3,5-Dinitro-4-oxo-phenyl]-propionsäure, 3,5-Dinitro-4-oxo-hydrozimtsäure  $C_9H_8O_7N_2$ , Formel III (H 247). B. s. bei 3-Nitro-4-methoxy-hydrozimtsäure. — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 136—139° (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 1452). Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von verd. Schwefelsäure in Gelb übergeht; löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Bariumsalz. Rotgelb.

4.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Phenyl-hydracrylsäure,  $\beta$ -Oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) *Linksdrehende*  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 247; E I 108).  $[\alpha]_D^{20}$ : -19,8° (Alkohol; c = 4,7) (SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2141).

Amid  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Veresterung der Säure mit alkoh. Salzsäure und Behandlung des erhaltenen Äthylesters mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck bei Zimmertemperatur (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1359). Beim Behandeln der rechtsdrehenden  $\beta$ -Brom-hydrozimtsäure mit flüssigem Ammoniak bei ca. -80° oder mit Ammoniak in Acetonitril bei -18° (SENTER, WARD, *Soc.* 127, 1850). — F: 105—106° (McK., Sm.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -39,5° (Alkohol; c = 4,8) (McK., Sm.);  $[\alpha]_D^{25}$ : -28,2° (Alkohol; c = 3,4) (SE., W.). — Wird durch alkoh. Alkalilauge nicht racemisiert (McK., Sm.).

b) **Rechtsdrehende  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 249; E I 108). *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehender höherschmelzender  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure mit Natriumamalgame und Schwefelsäure in Alkohol (BERNER, RIBER, *B.* 54, 1956; vgl. ERLENMEYER, HILGENDORFF, *Bio. Z.* 85 [1911], 135). Weniger reine Präparate entstehen bei der Reduktion von rechtsdrehender niedrigerschmelzender  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure mit Natriumamalgame und Schwefelsäure in Alkohol (B., *R.*, *B.* 54, 1959). —  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +19,8° (Alkohol;  $c = 4,2$ ) (SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2141).

**Amid**  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 109). *B.* Beim Behandeln der linksdrehenden  $\beta$ -Brom-hydrozimtsäure mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak in Kältemischung (SENTER, WARD, *Soc.* 127, 1850). —  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +27,8° (Alkohol;  $c = 3$ ).

c) **Inakt.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 249; E I 109). *B.* Durch Reduktion von inaktiver höherschmelzender oder inaktiver niedrigerschmelzender  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure mit Natriumamalgame und Schwefelsäure in Alkohol (BERNER, RIBER, *B.* 54, 1959; vgl. STOCKMEIER, Dissert. [Erlangen 1883], S. 23; H 249). Entsteht neben  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure bei der Hydrierung von Benzoylessigsäure in Gegenwart von Palladium in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 148, 313). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 587.

**$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 250; E I 110). *Darst.* Durch Einw. von Zinkstaub auf eine Lösung von Benzaldehyd und Bromessigsäure-äthylester in trockenem Benzol + Äther in der Wärme und Behandeln des Reaktionsgemisches mit kalter 10%iger Schwefelsäure (HAUSER, BRESLOW, *Org. Synth.* 21 [1941], 51). —  $K_{P_{11-13}}$ : 151—154°;  $K_{P_{2-7}}$ : 128—132°.

#### d) **Substitutionsprodukte der $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäuren.**

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure, Zimtsäurechlorhydrin**  $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$  (H 250; E I 110). Zur Konstitution vgl. a. FARMER, HOSE, *Soc.* 1933, 964. — *B.* Die Ausbeuten bei der Einw. von naszierender unterchloriger Säure auf Zimtsäure oder Cinnamate (H 250; E I 110) werden durch kleine Änderungen der Versuchsbedingungen stark beeinflusst (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 2598). Zimtsäurechlorhydrin entsteht in 75—80%iger Ausbeute beim Eintragen von Natriumcinnamat-Lösung in mit wenig Schwefelsäure angesäuertes Wasser unter Einleiten von Chlor bei 0° (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1776; vgl. Fo., S., *Soc.* 121, 2597), in nur wenig geringerer Ausbeute, aber in reinerer Form, beim Eintragen von sodaalkalischer Natriumhypochlorit-Lösung in Natriumcinnamat-Lösung bei 4° (Fo., S., *Soc.* 121, 2598). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in absol. Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat oder Kaliumchlorat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 49, 2076). — Schmilzt wasserfrei bei 94,5° (FA., HO.), bei 104° (Fo., S.), bei 104—105° (J., P.), wasserhaltig bei 56° (Fo., S.), bei 55,5° (FA., H.); die von READ, ANDREWS und JACKSON, PASIUT beschriebenen Präparate vom Schmelzpunkt 78—80° bzw. 79—81° waren nach FARMER, HOSE Gemische aus wasserfreier Verbindung und Hydrat. — Liefert bei mehrtägiger Einw. von konz. Ammoniak oder bei aufeinanderfolgender Einw. von alkoh. Natronlauge und konz. Ammoniak  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -oxy-hydrozimtsäure (FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1947; vgl. OESTERLIN, *Metallbörse* 19, 1237; *C.* 1929 II, 1398). Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Natriumazid in Wasser auf 80°  $\beta$ -Azido- $\alpha$ -oxy-hydrozimtsäure (Fo., S., *Soc.* 121, 2600; vgl. Oe.).

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure**  $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Hydrolyse des Methylesters mit 0,5 n-Natronlauge (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 48, 2172). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf eine Lösung von Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff + Methanol und nachfolgendem Kochen mit 0,5 n-Natronlauge (J., *Am. Soc.* 48, 2171). Aus  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 2354) durch Einw. von Chlor in Methanol (J., *Am. Soc.* 48, 2172). — Krystalle (aus Chloroform oder Methanol). F: 163—164°. — Beständig bei kurzem Kochen mit 0,5 n-Natronlauge.

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthoxy-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei langsamem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure oder Zimtsäure-äthylester in Alkohol und Kochen der Reaktionsprodukte mit verd. Natronlauge (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 49, 2074). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Benzol). F: 78—79°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Destillieren des Reaktionsprodukts mit 10%iger Schwefelsäure Acetophenon.

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -tert.-butyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -tert.-butyloxy-hydrozimtsäure**  $C_{14}H_{17}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C(CH_3)_3) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in tert. Butylalkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit gesättigter Sodälösung (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 49, 2077). —

Lösungsmittelfreie Krystalle (aus Chloroform), F: 94—94,5°; benzolhaltige, an der Luft verwirrende Krystalle (aus Benzol), F: 83—85°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Destillieren des Reaktionsprodukts mit 10%iger Schwefelsäure Acetophenon und  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Chlor auf eine Lösung von Zimtsäure oder Zimtsäure-methylester in Methanol bei 20—30°, neben geringen Mengen der entsprechenden Säure (s. o.) (JACKSON, *Am. Soc.* 48, 2171, 2172). — Krystalle (aus Methanol). F: 54—55°.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration der optisch-aktiven  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäuren vgl. BERNER, RIIBER, B. 54, 1945.

a) **Rechtsdrehende höherschmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (+)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 119°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (H 249). B. Zur Bildung durch Spaltung der inaktiven höherschmelzenden Säure mit Hilfe von Cinchonin (H 243) vgl. READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1780. Wird auch erhalten durch Spaltung der inaktiven höherschmelzenden Säure mit Hilfe von Brucin oder Chinin; die Salze der rechtsdrehenden Säure sind in Alkohol schwerer löslich als die der linksdrehenden Form (BERNER, RIIBER, B. 54, 1955; vgl. READ, A., *Soc.* 119, 1779). Durch Kochen von rechtsdrehendem Zimtsäuredibromid mit Wasser (B., RII., B. 54, 1955; vgl. ERLLENMEYER, *Bio. Z.* 97 [1919], 216 Anm.). — Monoklin sphenoidisch (B., RII.; B., *Z. Kr.* 56, 492). F: 119° (B., RII.; READ, A.). D: 1,736 (B., RII.). Bei 20° lösen 100 g Chloroform 0,37 g (B., RII.).  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. Alkohol: +20,2° (p = 3), +19,5° (p = 1,5) (B., RII.), +20,0° (c = 3) (READ, A.). Rotationsdispersion in Alkohol: B., RII. Das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Verdünnung ab, mit steigender Temperatur zu (B., RII.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid (B., RII., B. 54, 1957).

$\betaLinks-drehende höherschmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (-)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 116°  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (H 248). B. Über die Bildung durch Spaltung der inaktiven höherschmelzenden Säure s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. Entsteht auch durch Kochen von linksdrehendem Zimtsäuredibromid mit Wasser (BERNER, RIIBER, B. 54, 1955; vgl. ERLLENMEYER, *Bio. Z.* 97 [1919], 216 Anm.). — F: 116° (B., RII.).  $[\alpha]_D^{20}$  (absol. Alkohol; p = 3) (B., RII.).$

$\gammaInaktive höherschmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, dl- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 125°, Zimtsäure-bromhydrin  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (H 251). B. Beim Kochen von Allozimtsäuredibromid mit Wasser (BERNER, RIIBER, B. 54, 1954). Neben wenig Zimtsäuredibromid und anderen Produkten beim Behandeln von wäbr. Natriumcinnamat-Lösung in der Kälte mit Bromdampf (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1778) oder mit flüssigem Brom (READ, A.; vgl. READ, WILLIAMS, *Soc.* 117, 361; B., RII., B. 54, 1954). Neben höherschmelzender  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure bei der Einw. von Bromdampf auf eine gesättigte wäbrig-methylalkoholische Lösung von Zimtsäure bei 0—5° (JACKSON, *Am. Soc.* 48, 2170; vgl. s. CONANT, J., *Am. Soc.* 46, 1728). — Ist dimorph. Krystallographisches über die H 251 beschriebene stabile Form ( $\alpha$ -Modifikation): B., RII., B. 54, 1956; B., *Z. Kr.* 56, 491. F: 125° (B., RII.; B.). D: 1,697 (B., RII.; B.). 100 g Chloroform lösen bei 20° 0,30 g (B., RII.). Die gesättigte Lösung nimmt reichliche Mengen der rechtsdrehenden Säure auf (B., RII.). — Metastabile Form ( $\beta$ -Modifikation). Rhombische, wahrscheinlich bipyramidale Krystalle (aus gesättigter Chloroform-Lösung). F: 126,5° (B., RII.; B.). D: 1,691 (B., RII.; B.). 100 g Chloroform lösen bei 20° 0,66 g (B., RII.). Geht beim Aufbewahren in Chloroform in die stabile Form über (B., RII.). — Dichte einer Lösung in absol. Alkohol: B., RII., B. 54, 1956. — Liefert bei 14-tägiger Einw. von Ammoniak  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -oxy-hydrozimtsäure und reagiert analog mit Methylamin und mit Dimethylamin (OESTERLIN, *Metallbörsen* 19, 1237; C. 1929 II, 1398). — Kupfersalz  $Cu(C_9H_9O_3Br)_2 \cdot 5 H_2O$ . Hellblaue Nadeln (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1779). — Zinksalz  $Zn(C_9H_9O_3Br)_2 \cdot 5 H_2O$ . Nadeln (READ, A., *Soc.* 119, 1779). — Brucinsalz  $C_9H_9O_3Br + C_{22}H_{33}O_4N_3$ . Krystallographisches: READ, A., *Soc.* 119, 1780. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln außer Chloroform.  $[\alpha]_D^{20}$ : -15,2° (50%iger Alkohol; c = 0,6) (READ, A., *Soc.* 119, 1779).$

$\deltaRechtsdrehende niedriger-schmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (+)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 93—94°  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Spaltung der inaktiven niedriger-schmelzenden  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure mit Hilfe von Strychnin in Methylal; das Salz$

der linksdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus (BERNER, RIEBER, B. 54, 1958). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Methylal + Benzol). F: 93—94° (B., R.; B., Z. Kr. 56, 494).  $[\alpha]_D^{25} + 7,8^{\circ}$  (absol. Alkohol;  $p = 2,3$ ) (B., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in Alkohol rechtsdrehende  $\beta$ -Oxy-hydrozimtsäure (B., R.),

$\epsilon$ ) **Links-drehende niedrigerschmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (-)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 97°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Nadeln (aus Benzol). F: 97° (BERNER, RIEBER, B. 54, 1958).  $[\alpha]_D^{25}$  in absol. Alkohol: — 9,4° ( $p = 2,3$ ), — 13,1° ( $p = 0,9$ ). Rotationsdispersion in absol. Alkohol: B., R. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 1,77 g. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Gemisch von inaktivem und rechtsdrehendem Zimtsäuredibromid.

$\zeta$ ) **Inaktive niedrigerschmelzende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, dl- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 69°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Allozimtsäure mit Natriumhypobromit-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bei 0—2° (BERNER, RIEBER, B. 54, 1957). — Rhombische, wahrscheinlich bipyramidale Tafeln (aus Chloroform). F: 69° (B., R.; B., Z. Kr. 56, 493). D: 1,724 (B., R.; B.). Bei 20° lösen 100 g Chloroform 0,51 g (B., R.). Eine gesättigte Lösung in Chloroform nimmt reichliche Mengen der linksdrehenden Säure auf (B., R.). Dichte einer Lösung in Alkohol: B., R. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in Alkohol inakt.  $\beta$ -Oxy-hydrozimtsäure (B., R.). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure inakt. Zimtsäuredibromid (B., R.). Zersetzt sich beim Kochen mit Chloroform (B., R.).

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ ) Höhererschmelzende Form. B. s. bei der inaktiven höhererschmelzenden  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 149). Entsteht auch durch Verseifung des Methylesters mit 0,5n-Natronlauge bei Zimmertemperatur oder besser bei 90° (JACKSON, Am. Soc. 48, 2169). Durch Einw. von Brom auf das Bromid der  $\alpha$ -Hydroxymercuri- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure in siedendem Essigester (SCHRAUTH, GELLER, B. 55, 2791) oder auf das entsprechende Acetat in Methanol (CONANT, JACKSON, Am. Soc. 48, 1729). — Krystalle (aus Chloroform). F: 182—183° (Co., J.; J.), 183—184° (CARTER, VAN LOON, Am. Soc. 60 [1938], 1079). — Gibt mit 25%igem Ammoniak im Rohr bei 100°  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure (SCH., G.).

$\beta$ ) Niedrigerschmelzende Form. B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Brommercuri- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure-methylester mit Brom in Chloroform oder besser in Essigester und nachfolgenden Verseifen mit  $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge (SCHRAUTH, GELLER, B. 55, 2792). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 139—140° (VAN LOON, CARTER, Am. Soc. 59 [1937], 2556). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser und Petroläther (SCH., G.).

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2CH_3$ . B. Entsteht neben Zimtsäuredibromid-methylester bei der Einw. von Bromdampf auf eine Lösung von Zimtsäure in siedendem absolutem Methanol (JACKSON, Am. Soc. 48, 2169) oder von Brom auf Zimtsäure-methylester in Methanol bei Zimmertemperatur (J., Am. Soc. 48, 2170). — Krystalle (aus Methanol). F: 66—67°.

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure, Zimtsäurejodhydrin  $C_9H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHI \cdot CO_2H$  (H 252). B. Beim Einleiten von Chlor in eine wäbr. Suspension von Zimtsäure und Jod (JACKSON, PASIUT, Am. Soc. 50, 2259). — Krystalle (aus Chloroform). F: 141—142°.

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3I = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHI \cdot CO_2H$  (H 252). B. Beim Behandeln einer Lösung von Zimtsäure in absol. Methanol mit Chlorjod in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, Am. Soc. 50, 2256) oder mit Chlor unter allmählichem Zufügen von Jod (J., P., Am. Soc. 50, 2258). Aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod-hydrozimtsäure und absol. Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., Am. Soc. 50, 2255). — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 168—169° (unkorr.) (J., P., Am. Soc. 50, 2251).

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -äthoxy-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{13}O_3I = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHI \cdot CO_2H$  (H 252). B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure und Alkaliiodid in absol. Alkohol (JACKSON, PASIUT, Am. Soc. 50, 2251, 2258). — Krystalle (aus Benzol). F: 137—138°.

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -propyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -propyloxy-hydrozimtsäure  $C_{13}H_{15}O_3I = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_3H_7) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . B. Bei längerer Einw. von Chlorjod auf eine Lösung von Zimtsäure in Propylalkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, Am. Soc. 50, 2256). Aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod-hydrozimtsäure und Propylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., Am. Soc. 50, 2255). — Krystalle (aus Benzol). F: 110—111° (J., P., Am. Soc. 50, 2251).

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -isopropoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -isopropoxy-hydrozimtsäure  $C_{12}H_{15}O_3I = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerer Einw. von Chlorjod auf eine Lösung von Zimtsäure in Isopropylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2256). In geringer Menge neben viel Zimtsäure bei längerer Behandlung von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod-hydrozimtsäure mit Isopropylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2255). — Krystalle (aus Chloroform). F: 113—114° (J., P., *Am. Soc.* 50, 2251). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Destillieren des Reaktionsprodukts mit 10%iger Schwefelsäure Acetophenon (J., P., *Am. Soc.* 50, 2256).

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -butyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -butyloxy-hydrozimtsäure  $C_{12}H_{17}O_3I = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerer Einw. von Chlorjod auf eine Lösung von Zimtsäure in Butylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2256). Aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod-hydrozimtsäure und Butylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2255). — Krystalle (aus Benzol). F: 93—94° (J., P., *Am. Soc.* 50, 2251).

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -isobutyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -isobutyloxy-hydrozimtsäure  $C_{13}H_{17}O_3I = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerer Einw. von Chlorjod auf eine Lösung von Zimtsäure in Isobutylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2251, 2256). — Krystalle (aus Chloroform). F: 89—90°.

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -tert.-butyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -tert.-butyloxy-hydrozimtsäure  $C_{13}H_{17}O_3I = (CH_3)_3C \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerer Einw. von Chlorjod auf eine Lösung von Zimtsäure in tert. Butylalkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2251, 2256). In geringer Menge neben Zimtsäure bei längerem Aufbewahren einer Lösung von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod-hydrozimtsäure in tert. Butylalkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2256). — Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). Schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 113—114°.

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester,  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_3I = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHI \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Zimtsäure in absol. Methanol mit Chlorjod (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2256, 2258) oder mit Chlor unter allmählichem Zufügen von Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumjodat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2258). Durch längere Einw. von absol. Methanol auf  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester in Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2251, 2255). — Krystalle (aus Chloroform). F: 68—69°.

Nitrat des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[3-nitro-phenyl]-propionsäure-methylesters, 3- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{10}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei langsamem Eintragen von 3-Nitro-zimtsäure-methylester in Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 0° (VAN DER LEE, *R.* 48, 1138). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106°. — Gibt mit feuchtem Äther unter Abspaltung von Salpetersäure eine bei 100° schmelzende, nicht näher beschriebene Verbindung.

Nitrat des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[3-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylesters, 3- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Eintragen von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester in Salpetersäure (D: 1,52) oder in Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° (VAN DER LEE, *R.* 45, 699). — Krystalle (aus Chloroform und Petroläther). F: 75—76,5°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Spuren Feuchtigkeit zersetzt; beim Kochen mit Wasser entstehen 3-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan und Alkohol. Liefert beim Schütteln mit Äther und Eiswasser höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 3- $\alpha$ -Dinitro-zimtsäure-äthylester.

Nitrat des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure-methylesters, 4- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{10}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog 3- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-methylester (VAN DER LEE, *R.* 48, 1139). — Krystalle. F: 108°. — Gibt mit feuchtem Äther eine stickstofffreie, nicht näher beschriebene Verbindung, die von 105° bis 112° schmilzt.

Nitrat des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylesters, 4- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog 3- $\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -nitryloxy-hydrozimtsäure-äthylester (VAN DER LEE, *R.* 45, 694; 48, 1137). — Monoklin prismatische Krystalle (TERPSTRA, *R.* 48, 1138). F: 73—74,5° (v. D. L., *R.* 45, 694). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Petroläther (v. D. L., *R.* 45, 694). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung nitrosen Gase (v. D. L., *R.* 45, 694). Wird durch Spuren Feuchtigkeit zersetzt (v. D. L., *R.* 45, 695; 48, 1137); beim Kochen mit Wasser entstehen 4-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan und Alkohol (v. D. L., *R.* 45, 697). Liefert beim Schütteln mit Äther und wenig Wasser höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 4- $\alpha$ -Dinitro-zimtsäure-äthylester (v. D. L., *R.* 45, 695, 696). Gibt beim

Behandeln mit Methylamin in Benzol bei Zimmertemperatur 4.α-Dinitro-β-methylamino-hydrozimtsäure-äthylester; mit p-Toluidin in Benzol entsteht [4-Nitro-benzyliden]-p-toluidin (v. D. L., R. 48, 1130—1142).

α-Azido-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Azido-β-oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$  von FORSTER, SAVILLE, Soc. 121, 2600 ist als β-Azido-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 156) erkannt worden (OESTERLIN, Metallbörse 10, 1237; C. 1929 II, 1398).

c) Schwefelanaloga der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

β-Mercapto-β-phenyl-propionsäure, β-Mercapto-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 110). Gibt mit einem Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung und überschüssigem Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, M. 49, 125, 131).

β-Phenylmercapto-β-phenyl-propionsäure, β-Phenylmercapto-hydrozimtsäure  $C_{16}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Thiophenol und Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (ARNDT, B. 56, 1273). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Thio-flavanon. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

β-p-Tolylmercapto-β-phenyl-propionsäure, β-p-Tolylmercapto-hydrozimtsäure  $C_{16}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Thio-p-kresol, Chlorwasserstoff-Eisessig und Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (ARNDT, B. 56, 1272). Aus Thio-p-kresol und β-Brom-hydrozimtsäure in Natronlauge, neben geringen Mengen Styrol (A., B. 56, 1273). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 106°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 6-Methyl-1-thio-flavanon (Syst. Nr. 2467) und andere Produkte. Beim Kochen mit Phosphorperoxyd in Benzol entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 134° (Anhydrid?); beim Erhitzen mit 2 Tln. Phosphorperoxyd im Rohr auf 100° entstehen 6-Methyl-1-thio-flavanon und 6-Methyl-1-thio-flavon (Syst. Nr. 2468). — Natriumsalz. Schuppen. Schwer löslich in Natronlauge.

β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propionsäure, β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure  $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 255). Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201° (ARNDT, B. 58, 1626). — Wird beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht verändert. — Natriumsalz. Schwer löslich.

β-Carboxymethylmercapto-β-phenyl-propionsäure, β-Carboxymethylmercapto-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) Inakt. Form. B. Durch Einw. von β-Brom-hydrozimtsäure auf Thioglykolsäure in alkal. Lösung (FRIGER, Dissert. [Lund 1924], S. 89, 90). — Prismen (aus Wasser). F: 135—137° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in warmem Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Benzol. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 6,8 g/l.

b) Rechtsdrehende Form. B. s. u. bei der linksdrehenden Form. — Kristalle (aus Chloroform). F: 107—109° (unkorr.) (FRIGER, Dissert. [Lund 1924], S. 92).  $[\alpha]_D^{25} = +168,9^\circ$  (Wasser; c = 1,4);  $[\alpha]_D^{25} = +233,4^\circ$  (absol. Alkohol; c = 3),  $+207,5^\circ$  (Aceton; c = 3),  $+224,2^\circ$  (Essigester; c = 3). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 13,64 g/l.

c) Linksdrehende Form. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von (–)-α-Phenäthylamin; das Salz der linksdrehenden Säure ist schwerer löslich als das der rechtsdrehenden Form (FRIGER, Dissert. [Lund 1924], S. 91). — Tafeln (aus Chloroform). F: 107—109° (unkorr.).  $[\alpha]_D^{25} = -233,5^\circ$  (absol. Alkohol; c = 3),  $-208,3^\circ$  (Aceton; c = 3),  $-223,8^\circ$  (Essigester; c = 3). — (–)-α-Phenäthylamin-Salz  $C_{11}H_{12}O_4S + C_8H_{11}N$ . Prismen (aus Wasser). F: 163—165° (unkorr.).

5. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-milchsäure, Benzylglykolsäure, α-Oxy-hydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration der optisch-aktiven β-Phenyl-milchsäuren vgl. BERNER, RIEBER, B. 54, 1946; CLOUGH, Soc. 127, 2808, 2811.

a) Rechtsdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, (+)-β-Phenyl-milchsäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 111). B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Strychnin; das Salz der rechtsdrehenden Form ist in Wasser schwerer löslich als das der linksdrehenden Form (MORI, H. 122, 187). Durch Hydrolyse von [(+)-β-Phenyl-milchsäure]-l-menthyl-ester mit alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MCKENZIE, WREN, Soc. 117, 690; WREN, WRIGHT, Soc. 119, 801). Neben der Racemform bei der Reduktion von rechtsdrehender höherschmelzender β-Brom-β-phenyl-milchsäure mit Natriumamalgam und

Schwefelsäure in verd. Alkohol (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1952). Neben  $\beta$ -Phenäthylamin beim Abbau von dl-Phenylalanin durch *Bac. proteus vulgaris* (AMATSU, TSUDJI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* 2, 449, 452; *C.* 1920 III, 489). Erscheint im Harn von Hunden, Affen und Kaninchen nach Verfütterung der inakt. Säure (KOTAKE, MORI, *H.* 122, 177). — F: 124° (MORI, *H.* 122, 187), 123° (WREN, WRIGHT).  $[\alpha]_D^{20}$ : +38,0° (Wasser; c = 2,7) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2810). — Wird beim Erhitzen mit wäBriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 688). — Geht im Organismus des Menschen und des Hundes zum Teil in Phenylbrenztraubensäure über (MORI, *H.* 122, 188, 189). Wird bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber in Acetessigsäure übergeführt (MORI, *H.* 122, 226). — Natriumsalz.  $[\alpha]_D^{20}$ : +79,5° (Wasser) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2810). — Kaliumsalz.  $[\alpha]_D^{20}$ : +75,7° (Wasser) (CL.).

**[(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-methylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{20}$ : +8,5° (unterkühlt);  $[\alpha]_D^{20}$ : -2,4° (Methanol; c = 2,7), -16,3° (methylalkoholische 1 n-Natriumbromid-Lösung; c = 2,7) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2810, 2812).

**Acetyl-[(+)- $\beta$ -phenyl-milchsäure]-methylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Methylester (s. o.) und Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (CLOUGH, *Soc.* 127, 2813). — F: 30–31°.  $Kp_{20}$ : 185°.  $D_4^{20}$ : 1,125.  $[\alpha]_D^{20}$ : +7,33° (unterkühlt).

**Benzoyl-[(+)- $\beta$ -phenyl-milchsäure]-methylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{20}$ : +92,2° (unverdünnt) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2814).

**[(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 114).  $[\alpha]_D^{20}$ : +0,8° (Methanol; c = 5), -12,0° (methylalkoholische 1 n-Natriumbromid-Lösung; c = 5) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2812).

**[(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-l-menthylester**  $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Durch Erhitzen von (+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure mit l-Menthol im Chlorwasserstoffstrom auf 120–130° (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 690). Aus dl- $\beta$ -Phenyl-milchsäure durch Veresterung mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 120° und fraktionierte Krystallisation der Ester aus Petroläther oder 96%igem Alkohol; [(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-l-menthylester ist in beiden Lösungsmitteln schwerer löslich als [(-)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-l-menthylester (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 800). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63–63,5° (McK., WREN).  $[\alpha]_D^{20}$ : -27,1° (Benzol; c = 1,4);  $[\alpha]_D^{15,5}$ : -36,9° (Chloroform; c = 2,7);  $[\alpha]_D^{20}$ : -49,4° (Aceton; c = 0,9) (McK., WREN). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (McK., WREN). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 70° praktisch reine (+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure (McK., WREN; vgl. WREN, WRI.).

**[(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-l-bornylester**  $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus (+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure und l-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 120° (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 802). — Hellgelbe viscose Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 209°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -36,7° (Alkohol; c = 2,6);  $[\alpha]_D^{20}$ : -4,8° (Chloroform; c = 2,6). — Wird bei höherer Temperatur oder bei der Verseifung mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge kaum racemisiert.

**[(+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-amid**  $C_8H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 114). Wird durch sehr verdünnte alkoholische Alkalilauge bei Zimmertemperatur nicht racemisiert (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1359).

b) **Linksdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (-)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure**  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 114). B. Über die Bildung durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin s. S. 152 bei (+)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure. Durch Veresterung von dl- $\beta$ -Phenyl-milchsäure mit l-Menthol bei 120° in Gegenwart von Chlorwasserstoff, fraktionierte Krystallisation der Ester aus Petroläther oder 96%igem Alkohol, Verseifen des leichter löslichen Anteils mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge und fraktionierte Krystallisation der Säure aus Benzol und Wasser (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 800, 801). Neben der Racemform bei der Reduktion von linksdrehender niedrigerschmelzender  $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1954). Neben  $\beta$ -Phenäthylamin beim Abbau von dl-Phenylalanin durch *Bac. subtilis* (AMATSU, TSUDJI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* 2, 449, 455; *C.* 1920 III, 489). Zur Bildung aus der dl-Form im Organismus des Menschen (E I 114) vgl. a. KOTAKE, MORI, *H.* 122, 183. Entsteht im Organismus des Menschen und des Hundes auch aus Phenylbrenztraubensäure (KO., M., *H.* 122, 191; M., KANAI, *H.* 122, 209; vgl. KO., *H.* 122, 242; SUWA, *H.* 72, 118, 127). — F: 124° (M., *H.* 122, 187).  $[\alpha]_D^{20}$ : -19,9° (Wasser; c = 3,2) (M., *H.* 122, 187), -20,4° (Wasser; c = 1,2) (M., KA., *H.* 122, 209). — Wird im Organismus des Menschen und des Hundes zum Teil in Phenylbrenztraubensäure übergeführt (M., *H.* 122, 188, 190; vgl. KOTAKE, *H.* 122, 243). Liefert bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber geringe Mengen Acetessigsäure (M., *H.* 122, 226, 227).

**[(–)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure]-methylester**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 114).  $D_4^{20}$ : 1,129;  $[\alpha]_D^{20}$ : -4,74° (unterkühlt) (CLOUGH, *Soc.* 127, 2813).



**Benzoyl-[(−)-β-phenyl-milchsäure]-methylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [(−)-β-Phenyl-milchsäure]-methylester und Benzoylchlorid in Pyridin (CLOUGH *Soc.* 127, 2813). —  $K_{P_{16}}$ : 224—225°.  $D_4^{20}$ : 1,161.  $[\alpha]_D^{25}$ : −32,45° (unverdünnt).

**[(−)-β-Phenyl-milchsäure]-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (E I 112). Krystalle (aus Petroläther).  $[\alpha]_D^{25}$ : −23,1° (Benzol), −28,8° (Schwefelkohlenstoff;  $c = 2,3$ ) (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 689). — Wird durch wäßrige oder alkoholische Alkalilauge zwischen 18° und 70° nicht racemisiert.

**[(−)-β-Phenyl-milchsäure]-l-menthylester**  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus (−)-β-Phenyl-milchsäure und l-Menthol bei 12-stdg. Erhitzen auf 120° in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 800, 802). — Hellgelbe, viscoso Flüssigkeit. Erstarrt nicht in Kältemischung.  $K_{P_{15}}$ : 212—214°.  $[\alpha]_D^{25}$ : −80,5° (Chloroform;  $c = 2,3$ );  $[\alpha]_D^{18}$ : −47,4° (Alkohol;  $c = 2,2$ ). — Wird beim Erhitzen und bei der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge kaum racemisiert.

**[(−)-β-Phenyl-milchsäure]-l-bornylester**  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . *B.* Aus (−)-β-Phenyl-milchsäure und l-Borneol bei 12-stdg. Erhitzen auf 120° in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 802). — Hellgelbes, viscoso Öl.  $K_{P_9}$ : 203,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : −16,5° (Alkohol;  $c = 2,5$ ), −49,9° (Chloroform;  $c = 2,5$ ). — Wird beim Erhitzen und bei der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge kaum racemisiert.

c) **Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, dl-β-Phenyl-milchsäure**  $C_6H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 256; E I 112). *B.* Beim Behandeln von inaktiver höherschmelzender oder niedrigerschmelzender β-Brom-β-phenyl-milchsäure mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1951). Durch Einw. verd. Alkalien auf Trichlor-methyl-benzyl-carbinol, neben Phenylacetaldehyd (HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 55). — *F*: 98° (H.). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Brom im Licht und im Dunkeln unter verschiedenen Bedingungen: PURAKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* 5, 724, 725; 6, 376—380; *C.* 1929 I, 2954; II, 1897. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoff-chemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 587.

**α-Carbomethoxy-β-phenyl-propionsäure, Carbomethoxy-dl-β-phenyl-milchsäure**  $C_{11}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-β-Phenyl-milchsäure und Chlorameisensäuremethylester in Chloroform + Pyridin bei −15° (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 162). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F*: 97—98°. — Wird durch heiße 1*n*-Salzsäure und durch 1*n*-Natronlauge bei 25—30° leicht verseift. Liefert mit Thionylchlorid ein Öl.

**α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, dl-β-Phenyl-milchsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 256; E I 112). *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von flüssigem Phenylbrenztraubensäure-äthylester in absol. Äther bei −15° (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 1000). Durch Einw. von 50%iger Natriumcyanid-Lösung auf die  $NaHSO_3$ -Verbindung des Phenylacetaldehyds bei 0° und Behandlung des erhaltenen Cyanhydrins mit Chlorwasserstoff in absol. Alkohol und Äther bei 0° (LÉVY, *Bl.* [4] 83, 1661). —  $K_{P_{20}}$ : 170—173° (L.);  $K_{P_{16}}$ : 148—152° (G., W.).

**α-Acetoxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, Acetyl-dl-β-phenyl-milchsäure-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von dl-β-Phenyl-milchsäure-äthylester mit Acetanhydrid (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 1000). — Fluoreszierende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_{P_{16}}$ : 161—163°.

**α-Benzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, Benzoyl-dl-β-phenyl-milchsäure-äthylester**  $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von dl-β-Phenyl-milchsäure-äthylester mit Benzoylchlorid (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 1001). — Fluoreszierende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_{P_{15}}$ : 225—226°.

**dl-β-Phenyl-milchsäure-l-bornylester**  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . *B.* Aus dl-β-Phenyl-milchsäure und l-Borneol bei 12-stdg. Erhitzen auf 120° in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 803). — Fast farblose, viscoso Flüssigkeit.  $K_{P_{14}}$ : 213—214°.  $[\alpha]_D^{25}$ : −26,1° (Alkohol;  $c = 4$ ).

! d) **Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der α-Oxy-β-phenyl-propionsäuren**  $C_8H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Brom-β-phenyl-milchsäure**  $C_8H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

α) **Rechtsdrehende höherschmelzende β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, (+)-β-Brom-β-phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 143°**  $C_8H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 12-stdg. Aufbewahren einer Lösung von rechtsdrehender β-Phenyl-glycerinsäure (*F*: 164°) in bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoff-säure (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1949). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Chloroform).



F: 143°. D: 1,700.  $[\alpha]_D^{20}$ : +122,9° (97%iger Alkohol; p = 2,5), +116,0° (Aceton; p = 6,4). Bei 20° lösen 100 g Chloroform 1,00 g. Thermische Analyse des binären Systems mit inaktiver höherschmelzender  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure: B., R., B. 54, 1951. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R., B. 54, 1950. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol schwach rechtsdrehende  $\beta$ -Phenyl-milchsäure.

**$\beta$ ) Linksdrehende höherschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (—)- $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 143°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Aufbewahren einer Lösung von linksdrehender  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 164° in bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BERNER, RIEBER, B. 54, 1949). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Chloroform). F: 143°. D: 1,700.  $[\alpha]_D^{20}$  in 97%igem Alkohol: —122,7° (p = 3), —114,9° (p = 1). Die Drehung nimmt mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur ab. Rotationsdispersion der alkoh. Lösung bei 20°: B., R. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 1,00 g. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R.

**$\gamma$ ) Inaktive höherschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, dl- $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 165°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 257). Zur Bildung aus  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (Syst. Nr. 1107) (vgl. H 257) vgl. BERNER, RIEBER, B. 54, 1949. — Krystalle (aus Chloroform oder Äther). Monoklin prismatisch oder domatisch. F: 165°. D: 1,676. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 0,30 g; die gesättigte Lösung nimmt beim Schütteln mit der rechtsdrehenden Säure geringe Mengen davon auf. Thermische Analyse des binären Systems mit rechtsdrehender höherschmelzender  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure: B., R. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol inakt.  $\beta$ -Phenyl-milchsäure.

**$\delta$ ) Rechtsdrehende niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (+)- $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 138°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Aufbewahren einer Lösung von linksdrehender  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 95° in bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BERNER, RIEBER, B. 54, 1952). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Chloroform). F: 138°. D: 1,700.  $[\alpha]_D^{20}$  in 97%igem Alkohol: +122,3° (p = 2,9), +117,6° (p = 1,4). Das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur ab. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 2,60 g. Thermische Analyse des binären Systems mit inaktiver niedrigerschmelzender  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure: B., R. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R.

**$\epsilon$ ) Linksdrehende niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, (—)- $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 138°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Aufbewahren einer Lösung von rechtsdrehender  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 95° in bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BERNER, RIEBER, B. 54, 1952). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Chloroform). F: 138°. D: 1,700.  $[\alpha]_D^{20}$ : —121,7° (97,5%iger Alkohol; p = 3), —113,4° (Aceton; p = 7,6). Rotationsdispersion: B., R. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 2,60 g. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol dl- und (—)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure.

**$\zeta$ ) Inaktive niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure, dl- $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-milchsäure vom Schmelzpunkt 157°**  $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 257). Zur Bildung aus  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 122° (vgl. H 257) vgl. BERNER, RIEBER, B. 54, 1952. — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch oder domatisch (B., R.). F: 157°. D: 1,674. Bei 20° lösen 100 g Chloroform 0,20 g; die gesättigte Lösung nimmt reichliche Mengen der rechtsdrehenden Säure auf. Thermische Analyse des binären Systems mit rechtsdrehender niedrigerschmelzender  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure: B., R. Dichte einer 3%igen Lösung in absol. Alkohol: B., R. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in verd. Alkohol dl- $\beta$ -Phenyl-milchsäure.

**$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro- $\alpha$ -oxy-hydrozimtsäure,  $\beta$ -[2-Nitro-phenyl]-milchsäure**  $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

a) Präparat von HELLER. B. Aus dem Amid beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure (HELLER, J. pr. [2] 106, 14). — Nadeln (aus Wasser). F: 72°. Leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure 3-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3239).

b) Präparat von JAENISCH. B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Brom-2-nitro-hydrozimtsäure mit 1 Mol Silbernitrat-Lösung (JAENISCH, B. 56, 2450). — Tafeln (aus Wasser). F: 103°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 2-Nitro-toluol.

**Amid**  $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von 75%iger Schwefelsäure auf  $\beta$ -[2-Nitro-phenyl]-milchsäure-nitril (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 14). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 195°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

**Nitril**  $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . *B.* Aus der Disulfitverbindung des 2-Nitro-phenylacetaldehyds und Kaliumcyanid in Wasser unter Eiskühlung (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 13). — Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). *F.*: 70—71°. Leicht löslich.

**$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-milchsäure**  $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (vgl. H 257). Ein Diastereoisomeres der im Hauptwerk beschriebenen Form vom Schmelzpunkt 167—168° entsteht beim Behandeln von  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-glycidsäure vom Schmelzpunkt 124—125° (Syst. Nr. 2576) mit wenig kalter konzentrierter Salzsäure (KLEUCKER, *B.* 55, 1637, 1647). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 125—126°.

**$\beta$ -Azido- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Azido- $\beta$ -phenyl-milchsäure**  $C_9H_8O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. OSTERLIN, *Metallbörse* 19, 1237; *C.* 1929 II, 1398. — *B.* Durch Erwärmen des Natriumsalzes der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure mit Natriumazid in Wasser auf 80° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 2600). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 122° (*F.*, *S.*). 1 g löst sich in 4 cm<sup>3</sup> heißem Wasser oder 16 cm<sup>3</sup> heißem Benzol (*F.*, *S.*). — Liefert bei der Reduktion mit überschüssiger Ammoniumsulfid-Lösung  $\beta$ -Phenyl-isoserin (*F.*, RAO., *Soc.* 1926, 1947; *Oe.*). Wird durch konz. Schwefelsäure rasch, durch Zinn(II)-chlorid langsam zersetzt (*F.*, *S.*). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge Benzaldehyd, Natriumazid und Ammoniak (*F.*, *S.*).

**$\beta$ -Azido- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Azido- $\alpha$ -methoxy-hydrozimtsäure**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Azido- $\beta$ -phenyl-milchsäure (*s. o.*) mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 2601). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 91°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in warmem Wasser. — Beim Behandeln mit heißer Natronlauge wird die Azidogruppe abgespalten.

**$\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Mercapto-hydrozimtsäure,  $\beta$ -Phenyl-thiomilchsäure**  $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$  (E I 112). Gibt mit einem Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung und wenig Ammoniak in wäbr. Suspension eine intensive, rasch verschwindende blaue Färbung (GRÄNACHER, *Helv.* 5, 621; vgl. FISCHER, BRIEGER, *B.* 47 [1914], 2478); bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak entsteht eine rote Färbung, die an der Luft erst dunkler wird und später infolge Disulfidbildung verschwindet (ANDREASCH, *M.* 49, 126, 131). Liefert beim

Kochen mit Phenylsenföl in verd. Alkohol 3-Phenyl-5-benzyl-rhodanin 
$$OC-N \cdot C_6H_5$$
  
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC-S-CS$$
  
(Syst. Nr. 4298) (*A.*, *M.* 49, 126). — Bariumsalz. Amorphe, in der Wärme erweichende Masse (*Gr.*, *Helv.* 5, 621). [JACOBSEHAGEN]

6.  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Phenyl-milchsäure, Atrolactinsäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . Über die konfigurativen Beziehungen zwischen optisch-aktiven Atrolactinsäuren und Mandelsäuren vgl. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 200, 203; *F.*, BLLER, *A.* 510 [1934], 232; MCKENZIE, RITCHIE, *B.* 70 [1937], 28.

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, (+)-Atrolactinsäure**, *d*-Atrolactinsäure  $C_9H_{10}O_3$ , *s.* nebenstehende Formel (E I 113). 
$$CO_2H$$
  
$$HO \cdot C \cdot CH_3$$
  
$$C_6H_5$$
  
*B.* Neben der Racemform bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Brenztraubensäure-1-menthylester und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Kalilauge (MCKENZIE, *Soc.* 89 [1906], 378). Ein schwach rechtsdrehendes Präparat erhält man bei der fraktionierten Hydrolyse von *dl*-Atrolactinsäure-1-menthylester durch siedende alkoholische Kalilauge (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 688).

**[(+)-Atrolactinsäure]-1-menthylester**  $C_{18}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von (+)-Atrolactinsäure mit 1-Menthol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (WREN, WRIGHT, *Soc.* 119, 800). — Viscoses Öl.  $K_{p_{0,05}}$ : 154—155°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —41,3° (Chloroform; *c* = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ : —58,8° (Alkohol; *c* = 2) (*Wb.*, *Wb.*). Leichter löslich in Petroläther als [(–)-Atrolactinsäure]-1-menthylester (*Wb.*, *Wb.*). — Wird durch alkoh. Kalilauge langsamer verseift als [(–)-Atrolactinsäure]-1-menthylester (MCKENZIE, WREN, *Soc.* 117, 681, 688).

b) **Linksdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, (—)-Atrolactinsäure**, 1-Atrolactinsäure  $C_9H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel (E I 113).  $CO_2H$   
 $CH_2 \cdot C \cdot OH$   
 $C_6H_5$   
 B. Durch Hydrolyse des l-Menthylesters mit alkoholischer Kalilauge (WREN, WRIGHT, Soc. 119, 799). Ein schwach linksdrehendes Präparat erhält man durch fraktionierte Hydrolyse von dl-Atrolactinsäure-l-menthylester (McKENZIE, WREN, Soc. 117, 688). Schwach linksdrehende Präparate entstehen auch beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure-l-menthylester oder -l-bornylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge (McKENZIE, Soc. 85 [1904], 1259; 89 [1906], 370, 375).

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Carbomethoxyoxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, Carbomethoxy-(—)-atrolactinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus (—)-Atrolactinsäure und Chlorameisensäure-methylester in Chloroform + Pyridin bei  $-12^\circ$  (McKENZIE, LESSLIE, B. 61, 162). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77—79°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +33,2° (Alkohol; c = 3,3). — Wird von heißer 1 n-Natronlauge zu (—)-Atrolactinsäure verseift.

**[(—)-Atrolactinsäure]-l-menthylester**  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Beim Erhitzen von (—)-Atrolactinsäure mit l-Menthol und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (McKENZIE, WREN, Soc. 117, 686). Man erhält [(—)-Atrolactinsäure]-l-menthylester aus dem l-Menthylester der dl-Säure durch Animpfen und Abpressen auf Ton und Filterpapier oder besser durch Animpfen einer auf  $-18^\circ$  gekühlten Lösung in Petroläther (WREN, WRIGHT, Soc. 119, 799). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55,5—56° (McK., WREN).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-90,3^\circ$  (Alkohol; c = 1,3);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-74,7^\circ$  (Aceton; c = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-102,7^\circ$  (Chloroform; c = 1,4) (McK., WREN, Soc. 117, 687). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (McK., WREN). — Scheint sich bei der Destillation im Vakuum teilweise zu racemisieren (McKENZIE, WREN, Soc. 117, 687). Wird von alkoh. Kalilauge schneller verseift als [(+)-Atrolactinsäure]-l-menthylester (McKENZIE, Soc. 117, 682, 688) unter Bildung von (—)-Atrolactinsäure (McK., WREN).

**[(—)-Atrolactinsäure]-amid**  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von wäßrigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak auf [(—)-Atrolactinsäure]-äthylester (E I 113) bei Zimmertemperatur (McKENZIE, SMITH, Soc. 121, 1356). — Plättchen (aus Benzol). F: 62,5° bis 63,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,8° (Aceton; c = 2,2);  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,6° (Alkohol; c = 1,9). — Wird beim Aufbewahren mit alkoh. Alkalilauge nicht racemisiert; beim Kochen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge entsteht (—)-Atrolactinsäure.

c) **Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, dl-Atrolactinsäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$  (H 259; E I 113). B. Aus Brenztraubensäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (PETERS, Mitarb., Am. Soc. 47, 453). — F: 91° (P., Mitarb.). — Entfärbt Phosphormolybdänsäure-Lösung (MALAPRADE, A. ch. [10] 11, 214). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure auf 125° 2-Oxo-3-methyl-3-phenyl-cumaran; mit p-Kresol und  $\beta$ -Naphthol verläuft die Reaktion analog (LÖWENBEIN, SIMONIS, B. 57, 2044, 2048). — Wird vom tierischen Organismus nach subcutaner Injektion des Natriumsalzes zu mehr als 80% unverändert wieder ausgeschieden (KAY, RAPER, Biochem. J. 16, 471).

**Carbomethoxy-di-atrolactinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Atrolactinsäure und Chlorameisensäure-methylester in Chloroform + Pyridin bei  $-12^\circ$  (McKENZIE, LESSLIE, B. 61, 161). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 134—135°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Petroläther. — Durch 2 n-Natronlauge leicht verseifbar.

**dl-Atrolactinsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 260). Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 2-Methyl-3-phenyl-butandiol-(2,3) (ROGEE, Soc. 127, 522).

**dl-Atrolactinsäure-l-menthylester**  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Beim Erhitzen von wasserfreier dl-Atrolactinsäure mit l-Menthol und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (McKENZIE, WREN, Soc. 117, 687). — Öl.  $K_{P11}$ : 194—194,5° (McK., WREN);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-72,0^\circ$  (Alkohol; c = 2,4);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-69,5^\circ$  (Chloroform; c = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-63,8^\circ$  (Benzol; c = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-66,2^\circ$  (Aceton; c = 2) (McK., WREN). — Beim Aufbewahren sowie beim Umkristallisieren aus Petroläther scheidet sich [(—)-Atrolactinsäure]-l-menthylester ab (WREN, WRIGHT, Soc. 119, 799). Liefert beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge dl-Atrolactinsäure; bei der fraktionierten Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge erhält man zuerst linksdrehende Atrolactinsäure (McK., WREN, Soc. 117, 688).

**Carbomethoxy-di-atrolactinsäure-chlorid**  $C_{11}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$ . B. Beim Erhitzen von Carbomethoxy-di-atrolactinsäure mit Thionylchlorid (McKENZIE, LESSLIE, B. 61, 161). — Nadeln (aus Benzol). F: 88—89°. — Liefert beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propionsäure.

7.  **$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Phenyl-hydracrylsäure, Tropasäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration der optisch-aktiven Tropasäuren vgl. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, A. 501 [1933], 206.

a) **Rechtsdrehende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, (+)-Tropasäure**, d.-Tropasäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 261; E I 114). B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hydrochinin oder Äthylhydrocupreidin in Alkohol oder mit Hydrocinchonin in Alkohol + Äther (KING, PALMER, Soc. 121, 2582). Bei der Hydrolyse von dl-Tropasäure-methylester durch Pankreaslipase (WILLSTÄTTER, MEMMEN, H. 188, 250). — Hydrocinchoninsalz  $C_{19}H_{24}ON_2 + C_9H_{10}O_3 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt zwischen 178° und 195° unter Zersetzung (K., P., Soc. 121, 2584).  $[\alpha]_D^{20} + 116,8^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ , bezogen auf das Monohydrat). Schwer löslich in kaltem Alkohol + Äther. — Äthylhydrocupreidinsalz  $C_{21}H_{28}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (K., P., Soc. 121, 2583).  $[\alpha]_D^{20} + 150,8^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ ). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Hydrochininsalz  $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (K., P., Soc. 121, 2582).  $[\alpha]_D^{20} - 83,3^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ ). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b) **Links-drehende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, (-)-Tropasäure**, l.-Tropasäure  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 261; E I 114). B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Äthylhydrocuprein oder Äthylhydrocupreidin in Alkohol, mit Chinotoxin in Alkohol, zuletzt in Wasser, oder mit Cinchotoxin in Alkohol + Äther, zuletzt in Alkohol (KING, PALMER, Soc. 121, 2583). Beim Kochen von l- $\beta$ -Chlor-hydratropasäure (E II 9, 348) mit Sodalösung (MCKENZIE, STRATHERN, Soc. 127, 87). Bei der Einw. von Ammoniak und Ammoniumchlorid auf l-Scopolamin (Syst. Nr. 4219) (vgl. H 261) (WILLSTÄTTER, BERNER, B. 56, 1080). Geringe Mengen schwach linksdrehender Tropasäure entstehen bei der Hydrolyse von dl-Tropasäure-methylester durch Leberesterase, Magenlipase oder Takaesterase (Wl., MEMMEN, H. 188, 250; Wl., KUMAGAWA, H. 146, 157; Wl., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, H. 173, 166). — Ultraviolett-Absorption s. bei der dl-Säure. — Hydrocinchonidinsalz  $C_{19}H_{24}ON_2 + C_9H_{10}O_3 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserfrei bei ca. 130° (K., P., Soc. 121, 2586).  $[\alpha]_D^{20} - 65,7^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ , bezogen auf das Monohydrat). — Cinchonidinsalz  $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_{10}O_3 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 131—133° (K., P., Soc. 121, 2585).  $[\alpha]_D^{20} - 84,3^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ , bezogen auf wasserfreie Substanz). — Äthylhydrocupreidinsalz  $C_{21}H_{28}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3 + H_2O$ . Prismen (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 131—133° (K., P., Soc. 121, 2583).  $[\alpha]_D^{20} + 119,2^\circ$  (Alkohol;  $c = 0,9$ , bezogen auf das Monohydrat). Leicht löslich in Alkohol. — Äthylhydrocupreinsalz  $C_{21}H_{28}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (K., P., Soc. 121, 2583).  $[\alpha]_D^{20} - 109,3^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ ). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Cinchotoxinsalz  $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_{10}O_3$ . Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (K., P., Soc. 121, 2584).  $[\alpha]_D^{20} + 10,3^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ ). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chinotoxinsalz  $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3 + H_2O$ . Cremefarbene Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 116—118° (K., P., Soc. 121, 2584).  $[\alpha]_D^{20} + 8,4^\circ$  (Alkohol;  $c = 1$ , bezogen auf das Monohydrat). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei längerem Aufbewahren von l- $\beta$ -Chlor-hydratropasäure mit bei 0° gesättigtem wäbrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (MCKENZIE, STRATHERN, Soc. 127, 87). Durch Einw. von konzentriertem wäbrigem Ammoniak auf [(–)-Tropasäure]-äthylester (E I 114) (McK., Sr.). — Krystalle (aus Aceton). F: 195—197,5°.  $[\alpha]_D^{20} - 54,7^\circ$  (Alkohol;  $c = 0,35$ ). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester. — Racemisiert sich bei Einw. von alkoh. Kalilauge.

c) **Aktive Tropasäure-Derivate von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.**

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Chlor-tropasäure**  $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Neben der linksdrehenden Säure durch Spaltung der inakt. Säure (S. 158) in Methanol mit Morphin (KERR, Soc. 1927, 1947). — Krystalle (aus Chloroform). F: 123—124°.  $[\alpha]_D^{20} + 12,6^\circ$  (Methanol;  $c = 3$ ). — Die Lösung in Methanol liefert bei kurzem Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad oder bei längerer Einw. von Silberoxyd in wäbr. Methanol bei Zimmertemperatur, zuletzt unter kurzem Erhitzen, Atroglycerinsäure (Syst. Nr. 1107). Gibt bei längerem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem wäbrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure. — Morphinsalz. Nadeln (aus Methanol). Schwer löslich in Methanol.

**Links-drehende  $\alpha$ -Chlor-tropasäure**  $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. s. bei der rechtsdrehenden Säure (KERR, Soc. 1927, 1947). —  $[\alpha]_D^{20} - 12,4^\circ$  (Methanol;  $c = 3,0$ ). — Morphinsalz. Krystalle (aus Methanol). Leicht löslich in Methanol.

d) **Inakt.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, dl-Tropasäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 261; E I 115). Die Ausbeuten bei der Darstellung der Ester aus Phenylformyllessigsäure-methyl- oder -äthylester nach MÜLLER (E I 115) sind wenig befriedigend (CHAMBON, C. r. 186, 1630; Bl. [4] 45, 525). Der Äthylester entsteht bei der Kondensation von

Phenylbromessigsäure-äthylester mit Paraformaldehyd bei Gegenwart von Zinkspänen in siedendem Benzol; man verseift mit Barytwasser in Alkohol bei 60° (CH.). — F: 118° (CH.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: CASTILLE, RUFFOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 634; C. 1928 II, 622; DIETZEL, SCHLEMMER, FISCHER, *Ar.* 1929, 472. — Spaltbarkeit durch Chinaalkaloide: KING, PALMER, *Soc.* 121, 2583. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 588. Wird vom tierischen Organismus nach subcutaner Injektion des Natriumsalzes zu mehr als 90% unverändert wieder ausgeschieden (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 471). — Gibt beim Erwärmen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Schwefelsäure eine anfangs rote Färbung, die dann in Violett übergeht (CH.). — Uranylsalz  $UO_2(C_9H_9O_3)_2$ . Graugelb, amorph. Verändert sich wenig beim Erhitzen auf 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 264). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. — Hydrochinidin-salz  $C_{20}H_{20}O_2N_2 + C_9H_9O_3$ . Nadeln (aus Alkohol), F: 137—139°; Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol), F: 116—118° (KING, PALMER, *Soc.* 121, 2582).  $[\alpha]_D^{20}$ : +137,4° (Alkohol; c = 1, bezogen auf das Monohydrat).

**$\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, O-Methyl-dl-tropasäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von O-Methyl-tropaaldehyd mit Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BEAUFOR, *Bl.* [4] 27, 151). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63°.  $Kp_{15}$ : 177—180°.

**dl-Tropasäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 115). B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 138, 253). —  $Kp_{0,2}$ : 124—122°;  $D_4^{20}$ : 1,1432 (Wi., M.). — Bei der Hydrolyse durch Leberesterase, Magenlipase oder Takaesterase wird die linksdrehende, durch Pankreaslipase die rechtsdrehende Komponente rascher angegriffen (Wi., M., *H.* 138, 260; Wi., KUMAGAWA, *H.* 146, 152, 157; Wi., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 164, 166).

**dl-Tropasäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 262; E I 115). B. s. bei der freien Säure. — Gibt nach dem Abdampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad und Zufügen von alkoh. Kalilauge eine violette Färbung (CHAMMON, *C. r.* 186, 1630; *Bl.* [4] 45, 526). Reagiert mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd wie die freie Säure.

**O-Methyl-dl-tropasäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssigkeit von schwachem Geruch.  $Kp_{765}$ : 250—251°;  $Kp_{10}$ : 139—140° (BEAUFOR, *Bl.* [4] 27, 152).  $D_4^{20}$ : 1,0724. — Liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Atropasäure und andere Produkte.

**dl-Tropasäure- $[\beta$ -dimethylamino-äthylester]**  $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von salzsaurem  $\beta$ -Dimethylamino-äthylalkohol mit (nicht näher beschriebenem) Acetyl-dl-tropasäure-chlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kaltem Wasser (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 382137; C. 1924 I, 1105; *Frdl.* 14, 1298; v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1671). —  $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$ . Öl. Leicht löslich in Wasser. Pharmakologische Wirkung: v. Br., Br., R.

**dl-Tropasäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester]**  $C_{15}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1670). —  $C_{15}H_{25}O_3N + HCl$ . Öl. Pharmakologische Wirkung: v. Br., Br., R.

**dl-Tropasäure- $[\gamma$ -dimethylamino-propylester]**  $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  (E I 115). — Hydrochlorid  $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$ . Öl. Pharmakologische Wirkung: v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1667.

**dl-Tropasäure- $[\gamma$ -diäthylamino-propylester]**  $C_{16}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1670). —  $C_{16}H_{25}O_3N + HCl$ . Öl. Pharmakologische Wirkung: v. Br., Br., R.

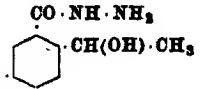
**dl-Tropasäure-amid**  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 262). B. Bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dl- $\beta$ -Chlor-hydratropasäure (E II 9, 348) bei Zimmertemperatur (McKENZIE, STRATHERN, *Soc.* 127, 88). Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf dl-Tropasäure-methylester (McK., St.). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

**Inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Chlor-dl-tropasäure**  $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 262; E I 115). B. Durch Einw. von Chlorharnstoff auf Atropasäure in verd. Essigsäure (KEBR, *Soc.* 1927, 1945). — Krystalle (aus Chloroform). F: 129—130°. — Gibt beim Erwärmen mit 0,1n-Natronlauge oder 1n-Sodalösung auf dem Wasserbad Atroglycerinsäure. Gibt bei längerem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure. Läßt sich durch Morphin in Methanol in die optisch-aktiven Komponenten spalten (K., *Soc.* 1927, 1947).

8. **2- $[\alpha$ -Oxy-äthyl]-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3 = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 262). B. Neben anderen Produkten beim Verseifen von 3-Methyl- $\Delta^7$ -tetrahydro-phthalid (Syst. Nr. 2461) mit 25%iger Kalilauge und Behandeln des Reaktionsgemisches mit 2%iger Permanganat-

Lösung (BERLINGOZZI, MAZZA, G. 56, 95). — Liefert bei der Oxydation mit 5%iger alkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad Phthalsäure.

**5-Chlor-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid**  $C_9H_9O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel ( $X = Cl$ ). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-methyl-phthalid (Syst. Nr. 2463) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (TEPPERMA, R. 42, 55). — Nadeln. F: 108°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Aceton 5-Chlor-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-isopropylidenhydrazid (s. u.); bei der Reaktion mit Benzaldehyd erhält man ebenso wie beim Erhitzen mit Acetanhydrid 6-Chlor-3-methyl-phthalid.



**5-Chlor-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3)_2$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. F: 119° (TEPPERMA, R. 42, 56). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser und heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 6-Chlor-3-methyl-phthalid.

**5-Brom-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid**  $C_9H_9O_2N_2Br$ , s. obenstehende Formel ( $X = Br$ ). *B.* Beim Kochen von 6-Brom-3-methyl-phthalid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (TEPPERMA, R. 42, 55). — Nadeln. F: 119°. Löslich in heißem Alkohol, Wasser, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. — Reagiert mit Aceton, Benzaldehyd und Acetanhydrid wie 5-Chlor-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid.

**5-Brom-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3)_2$ . *B.* Aus 5-Brom-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid beim Kochen mit Aceton (TEPPERMA, R. 42, 56). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 6-Brom-3-methyl-phthalid.

**5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid**  $C_9H_9O_4N_3$ , s. obenstehende Formel ( $X = NO_2$ ). *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3-methyl-phthalid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (TEPPERMA, R. 42, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Beim Kochen mit Aceton entsteht 5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-isopropylidenhydrazid (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Benzaldehyd in Alkohol 6-Nitro-3-methyl-phthalid und Benzalhydrazin. Gibt mit Acetanhydrid in der Kälte 5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-acetylhydrazid (s. u.), beim Kochen 6-Nitro-3-methyl-phthalid.

**5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3)_2$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Aceton). F: 127° (TEPPERMA, R. 42, 52). Leicht löslich in Alkohol und Aceton sowie in heißem Wasser, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 6-Nitro-3-methyl-phthalid.

**5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-acetylhydrazid, N-Acetyl-N'-[5-nitro-2-( $\alpha$ -oxy-äthyl)-benzoyl]-hydrazin**  $C_{11}H_{13}O_5N_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 5-Nitro-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure-hydrazid in der Kälte (TEPPERMA, R. 41, 53). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 6-Nitro-3-methyl-phthalid.

### 9. 2-Oxymethyl-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Äthoxymethyl-phenylessigsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 2-Äthoxymethyl-benzylcyanid mit 4 Mol Kaliumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2148). — Öl.  $Kp_{16}$ : 190°.

**2-Phenoxymethyl-phenylessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 2-Phenoxymethyl-benzylcyanid mit 4 Mol Kaliumhydroxyd in alkoholisch-wäßriger Lösung (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2147). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°. — Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 100° 2-Nitro- $\alpha$ -[2-phenoxymethyl-phenyl]-zimtsäure (Syst. Nr. 1090) (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2147). — Natriumsalz. Blättchen.

**2-Äthoxymethyl-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{17}$ : 156° (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2149). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthylalkohol und geringere Mengen  $\beta$ -o-Tolyl-äthylalkohol.

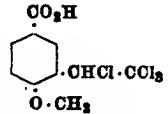
**2-Phenoxymethyl-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ : 225° (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2147). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol  $\beta$ -o-Tolyl-äthylalkohol.

**2-Äthoxymethyl-phenylessigsäure-nitril, 2-Äthoxymethyl-benzilycyanid**  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von 2-Äthoxymethyl-benzylbromid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2148). — Öl von schwachem, sehr angenehmem Geruch.  $Kp_{16}$ :  $150^\circ$ . — Liefert bei der katalytischen Hydrierung in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei ca.  $120^\circ$  2-Äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthylamin neben wenig Bis-[2-äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthyl]-amin (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 240).

**2-Phenoxymethyl-phenylessigsäure-nitril, 2-Phenoxymethyl-benzilycyanid**  $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2148). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*:  $78^\circ$ .  $Kp_{17}$ :  $220^\circ$ .

**10. 4-Oxy-3-äthyl-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ .

**4-Methoxy-3-[ $\alpha,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure**  $C_{10}H_8O_3Cl_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8-tägiger Einw. von Chloralhydrat auf Anissäure in konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVERT, *Soc.* 1928, 2915). Beim Sättigen einer Lösung von 4-Methoxy-3-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure in konz. Schwefelsäure mit trockenem Chlorwasserstoff ( $CH_3 \cdot C$ ). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $247$ — $249^\circ$ . Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedender Sodalösung 6-Methoxy-3-carboxy-phenylglyoxylsäure und 4-Methoxy-isophthalsäure.



**11. 3-Oxymethyl-phenylessigsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**3-Äthoxymethyl-phenylessigsäure-nitril, 3-Äthoxymethyl-benzilycyanid**  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (E I 115). *B.* Durch Kochen von 3-Äthoxymethyl-benzylbromid mit Kaliumcyanid in Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 239). — Öl.  $Kp_{11}$ :  $155^\circ$ . — Liefert bei der katalytischen Reduktion in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei  $120^\circ$  3-Äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthylamin und Bis-[3-äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthyl]-amin.

**12.  $\alpha$ -Oxy-*m*-tolylessigsäure, *m*-Tolylglykolsäure, 3-Methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**3-Methyl-mandelsäure-nitril, 3-Methyl-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht bei der Bildung aus 3-Methyl-benzaldehyd und Blausäure in 96%igem Alkohol bei  $20^\circ$ : LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

**13. 4-Oxymethyl-phenylessigsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**4-Äthoxymethyl-phenylessigsäure-nitril, 4-Äthoxymethyl-benzilycyanid**  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von 4-Äthoxymethyl-benzylbromid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 236). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{12}$ :  $165^\circ$ . — Liefert bei der katalytischen Hydrierung in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei  $120^\circ$  Bis-[4-äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthyl]-amin und 4-Äthoxymethyl- $\beta$ -phenäthylamin (v. BR., R.; vgl. v. BR., GOLL, METZ, *B.* 59, 2420 Anm. 7).

**14.  $\alpha$ -Oxy-*p*-tolylessigsäure, *p*-Tolylglykolsäure, 4-Methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 263; E I 115). *B.* Neben *p*-Tolylaldehyd beim Behandeln von Trichlormethyl-*p*-tolyl-carbinol mit verd. Alkalilauge (HÄBERT, *Bl.* [4] 27, 51).

**$\alpha$ -Oxy-*p*-tolylessigsäure-nitril, 4-Methyl-mandelsäure-nitril, 4-Methyl-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_9H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (E I 116). Gleichgewicht bei der Bildung aus 4-Methyl-benzaldehyd und Blausäure in 96%igem Alkohol bei  $20^\circ$ : LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

**15. 5-Oxy-1,3-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2,6-dimethyl-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel I auf S. 162.

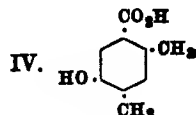
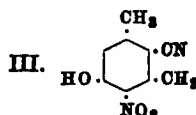
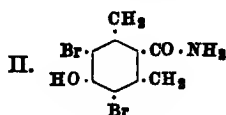
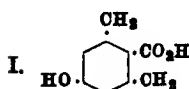
**4-Oxy-2,6-dimethyl-benzonitril, 4-Cyan-symm. *m*-xylol**  $C_9H_9ON = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Verseifen von 4-Acetoxy-2,6-dimethyl-benzonitril mit alkoh. Natronlauge (v. AUWERS, MÜRBE, SAURWEIN, *Fortsch. Ch. Phys.* 18, Heft 2, S. 23). — Nadeln (aus Benzol). *F.*:  $174$ — $175^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-oxy-2,6-dimethyl-benzonitril.

**4-Acetoxy-2,6-dimethyl-benzonitril**  $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-2,6-dimethyl-benzaloxim (H 8, 114) mit Acetanhydrid und wenig Natriumacetat (v. AUWERS, MÜRBE, SAURWEIN, *Fortsch. Ch. Phys.* 18, Heft 2, S. 23). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $56,5$ — $57,5^\circ$ .

**3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzamid**  $C_8H_8O_2NBr_2$ , Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzonitril mit konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, MÜHLHAUS, A. 446, 8). — Nadeln (aus Eisessig). F: 270° (unter Verkohlung).

**3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzonitril**  $C_8H_8ONBr_2 = HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenazid (E II 6, 481) in Benzol, Nitrobenzol oder Eisessig (LINDEMANN, MÜHLHAUS, A. 446, 8). — Nadeln (aus Benzol, Alkohol oder Eisessig). F: 189°. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr nicht verändert.

**3.5-Dibrom-4-acetoxy-2.6-dimethyl-benzonitril**  $C_{11}H_{10}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzonitril mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, MÜHLHAUS, A. 446, 8). — Nadeln. F: 161°.



**3-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-benzonitril**  $C_8H_8O_2N_2$ , Formel III. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzonitril in Eisessig mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (v. AUWERS, MÛRBE, SAURWEIN, Fortsch. Ch. Phys. 18, Heft 2, S. 23). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 136,5—137,5°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und heißem Wasser; die Lösungen in Längeln sind orange gelb. — Reizt zum Niesen.

**16. 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2.4-dimethylbenzoesäure**  $C_8H_{10}O_3$ , Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-(oder-Methoxy-oder-Äthoxy)-2.4-dimethyl-benzanilid (Syst. Nr. 1647) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ, J. pr. [2] 119, 329, 333, 338). — Nadeln (aus Wasser). F: 185—186°. Sublimiert beim Erhitzen mit stechendem Geruch. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

**17. 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2.4-dimethylbenzoesäure, 4.6-Dimethyl-salicylsäure**  $C_8H_{10}O_3$ , Formel V (E I 116). *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxyssäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung (STOLLÉ, KNEBEL, B. 54, 1218). — F: 166° (St., K.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 411332; Frl. 14, 1494.

**6-Methoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 6-Methoxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd mit alkalischer Permanganat-Lösung (v. AUWERS, SAURWEIN, B. 55, 2380) oder durch Verseifen des Methylesters mit alkoh. Lauge (v. AU., S.). — Blättchen. F: 167,5—168°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

**6-Äthoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Behandeln von 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure mit Diäthylsulfat und Alkali (v. AUWERS, HERBERER, J. pr. [2] 114, 336). Aus 6-Äthoxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxyssäure durch Erhitzen unter 12 mm Druck (neben symm. m-Xylenol-äthyläther) oder durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung (v. AU., H.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

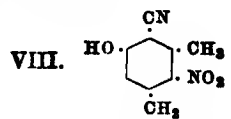
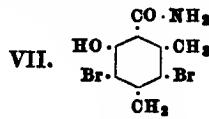
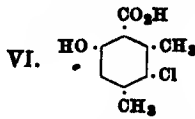
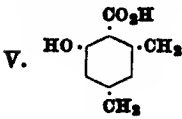
**6-Methoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure (v. AUWERS, SAURWEIN, B. 55, 2380). — Öl. Kp: 261—263°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Lauge 6-Methoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure.

**6-Oxy-2.4-dimethyl-benzonitril**  $C_8H_8ON = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von alkoh. Lauge auf 6-Acetoxy-2.4-dimethyl-benzonitril (v. AUWERS, SAURWEIN, B. 55, 2381). Beim Erwärmen von 4.6-Dimethyl-indoxazen (Syst. Nr. 4195) mit 20%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (LINDEMANN, PICKERT, A. 456, 281). — Schwach nach Phenol riechende Nadeln (aus Wasser), F: 177—178° (v. AU., S.); Blättchen (aus Eisessig), F: 180° (L., P.). Leicht löslich in Eisessig, Methanol und Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol (v. AU., S.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (L., P.).

**6-Acetoxy-2.4-dimethyl-benzonitril**  $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaloxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. AUWERS, SAURWEIN, B. 55, 2381). Durch Acetylierung von 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzonitril (LINDEMANN, PICKERT, A. 456, 281). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50° (v. AU., S.), 54° (L., P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AU., S.; L., P.).



**3-Chlor-6-oxy-2.4-dimethyl-benzoessäure**  $C_9H_9O_2Cl$ , Formel VI. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2.3-dioxo-4.6-dimethyl-cumaran (Syst. Nr. 2479) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1219). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 193°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Die wäBr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.



**3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzamid**  $C_9H_9O_2NBr_2$ , Formel VII. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 13). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 267°.

**3.5-Dibrom-6-acetoxy-2.4-dimethyl-benzamid**  $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 137° (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 13).

**3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzonitril**  $C_9H_7ONBr_2 = HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Aus 5.7-Dibrom-4.6-dimethyl-indoxazen (Syst. Nr. 4195) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder in hochsiedenden Lösungsmitteln sowie beim Kochen mit Alkalien oder Sodalösung (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 6, 12). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 212°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

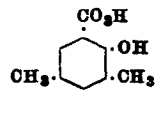
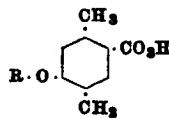
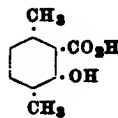
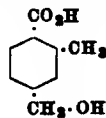
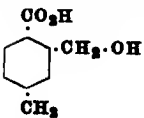
**3.5-Dibrom-6-acetoxy-2.4-dimethyl-benzonitril**  $C_{11}H_9O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CN$ . Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 145° (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* 446, 13).

**3-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-benzonitril**  $C_9H_7O_2N_2$ , Formel VIII. *B.* Aus 5-Nitro-4.6-dimethyl-indoxazen (Syst. Nr. 4195) durch Erhitzen für sich oder besser durch kurzes Erwärmen mit Natronlauge (LINDEMANN, PICKERT, *A.* 456, 282). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

18. **4-Methyl-2-oxymethyl-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel IX. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 5-Methyl-phthalid mit verd. Natronlauge (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2285). — Nadeln. Schmilzt bei 132—133° unter Bildung von 5-Methyl-phthalid.

**4-Methyl-2-oxymethyl-benzonitril**, **5-Methyl-2-cyan-benzylalkohol**  $C_9H_9ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem 6-Amino-3-methyl-benzylalkohol mit Kupfer(I)-cyanid (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 583). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 110—112°.  $Kp_{12}$ : 150—160°. — Beim Verseifen mit 10%iger Natronlauge entsteht 5-Methyl-phthalid.

19. **2-Methyl-4-oxymethyl-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel X. *B.* Neben sehr wenig 3.3'-Dimethyl-dibenzyläther-dicarbonssäure-(4.4') (s. u.) beim Kochen von 2-Methyl-4-brommethyl-benzoessäure-methylester mit verd. Kalilauge (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2286). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 141—142°.



**3.3'-Dimethyl-dibenzyläther-dicarbonssäure-(4.4')**  $C_{10}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Campher bestimmt (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2286). — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Mikrokristallines Pulver (aus verd. Alkohol). *F.*: 221—222°.

20. **3-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2)**, **6-Oxy-2.5-dimethyl-benzoessäure**, **3,6-Dimethyl-salicylsäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel XI. Über die Konstitution der H 264 unter Nr. 18 aufgeführten Säure vom *F.*: 137° läßt sich nichts aussagen; vgl. auch die folgende Verbindung. — *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 2.3-Dioxo-4.7-dimethyl-cumaran in alkal. Lösung (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1220). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 195°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Die wäBr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett.

21. **5-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2)**, **4-Oxy-2.5-dimethyl-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel XII (R = H). Eine von HOUBEN (*B.* 68 [1930], 2460) aus 2.5-Dimethyl-4-trichloracetyl-phenol durch Behandlung mit wäBr. Alkali dargestellte und als 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzoessäure aufgefaßte Verbindung schmilzt bei 182—184°.

**4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel XII auf S. 163 ( $R = CH_3$ ). *B.* Bei der Oxydation von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd mit Permanganat in siedendem Aceton (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2377). — Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 163—165°.

**22. 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure, 3.5-Dimethyl-salicylsäure**  $C_9H_{10}O_3$ , Formel XIII (H 265). *B.* Entsteht aus 2.4-Dimethyl-6-acetyl-phenol durch Einw. von Essigester und Natrium, Überführung des entstandenen Oxydiketons in das entsprechende Chromon und folgendes Kochen mit Natronlauge oder, in geringer Menge, durch Erhitzen mit etwa gleichen Teilen Ätzkali und Ätznatron und etwas Wasser auf 220—230° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* 447, 184). — *F.*: 179°

**2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure**  $C_9H_8O_3Cl = HO \cdot C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl) \cdot CO_2H$  (E I 116). Liefert beim Kochen mit Anilin und Wasser 4'-Amino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) (GEIGY A.-G., D.R.P. 454460; *C.* 1928 I, 2665; *Frdl.* 16, 338).

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ .

**1. 3-[4-Oxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -[4-Oxy-phenyl]-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ .

**$\gamma$ -[4-Methoxy-phenyl]-buttersäure,  $\gamma$ -Anisyl-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben harzartigen Produkten bei der Reduktion von  $\beta$ -Anisoyl-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLPPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 630; vgl. J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *Frdl.* 14, 460). — Zur Darstellung kocht man  $\beta$ -Anisoyl-propionsäure mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure in Toluol und methyliert das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 80° (MARTIN, *Org. Synth.* 17 [1937], 97; Coll. Vol. II [1943], 500). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 59—60° (K., SCH.), 62—63° (R.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure eine sehr leicht lösliche Sulfonsäure (K., SCH.). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid entsteht 7-Methoxy-tetralon-(1) (E II 9, 889) (R.); dieselbe Verbindung erhält man durch Überführung in das Chlorid und Destillieren des Chlorids im Vakuum oder Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther (K., SCH.).

**2. 3-Oxy-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Säure durch Spaltung mit Bruoin und fraktionierte Kristallisation des Brucinsalzes aus Alkohol; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form kristallisiert zuerst aus (THIERFELDER, SCHEMPF, *H.* 114, 96). —  $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$ . Blättchen (aus Alkohol) (TH., SCH.). Wird bei 100° im Vakuum wasserfrei.  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,9° (Wasser). Die spezifische Drehung ist in 1,8—5%igen Lösungen unabhängig von der Konzentration.

b) Linksdrehende Form (E I 117). *B.* Zur Bildung im Organismus von Mensch und Hund nach Eingabe von  $\beta$ -benzoyl-propionsäurem Natrium (E I 117) vgl. THIERFELDER, SCHEMPF, *H.* 114, 98. Weitere Bildung s. o. bei der rechtsdrehenden Form. —  $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$ . Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° im Vakuum wasserfrei. Die spezifische Drehung ist unabhängig von der Konzentration der wässr. Lösung zwischen 1,8 und 5%.

c) Inaktive Form (H 267; E I 117). Zur Bildung durch Kochen von  $\gamma$ -Phenyl-pa-raconsäure mit Schwefelsäure nach ERDMANN (H 267) oder durch Reduktion von  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure mit Natriumamalgam (H 267) vgl. THIERFELDER, SCHEMPF, *H.* 114, 95. — Bei Verabreichung des Natriumsalzes der inakt. Form an Menschen oder Hunde wird die rechtsdrehende Komponente sehr viel stärker abgebaut als die linksdrehende, die zum größten Teil unverändert ausgeschieden wird (TH., SCH., *H.* 114, 98; vgl. *Pflügers Arch. Physiol.* 167 [1917], 286). —  $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$ . Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° im Vakuum wasserfrei.

**3. 2-Oxy-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Inaktive Form (H 268). Zur Bildung durch Kochen von  $\beta$ -Benzyliden-propionsäure mit Natronlauge (H 268) vgl. LINSTAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2742. — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*: 96°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid  $\gamma$ -Phenyl-crotonsäure.

**4. 1-Oxy-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 117). *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von inakt.  $\alpha$ -Methylamino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (KNOOP, OSTERLIN, *H.* 170, 202).

b) **Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxy-äthyl]-[ $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -carboxy-propyl]-äther**  $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der E I 18, 450 als  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]-äthylenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure  $C_{10}H_{16}O_5$  beschriebenen Verbindung zu (BOUGAULT, C. r. 182, 1225; Bl. [4] 41, 675). — Liefert beim Erhitzen mit der 8—10-fachen Menge Acetanhydrid auf dem Wasserbad nach einigen Minuten das Anhydrid vom Schmelzpunkt 104° (Syst. Nr. 2767), nach mehreren Stunden das Anhydrid der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -benzyl- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure (Syst. Nr. 2536) (BOUGAULT, C. r. 180, 1945; 182, 1225; Bl. [4] 87, 1433; 41, 675).

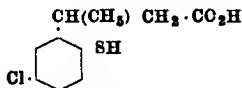
**Dimethylester**  $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz der Säure und Methyljodid in Methanol (BOUGAULT, Bl. [4] 87, 1433; vgl. B., C. r. 182, 1225; Bl. [4] 41, 675). — Krystalle. F: 74°. Löslich in Alkohol und Äther.

**Monoamid**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der E I 18, 451 als  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]-äthylenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure-monoamid  $C_{10}H_{13}O_2N$  beschriebenen Verbindung zu (BOUGAULT, C. r. 182, 1225; Bl. [4] 41, 675). Analoges gilt für die beiden Monomethylamide  $C_{20}H_{23}O_2N$ .

**Methylester-amid**  $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Amids mit Methyljodid in Methanol im Rohr (BOUGAULT, Bl. [4] 87, 1432; vgl. B., C. r. 182, 1225; Bl. [4] 41, 675). — F: 154°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Äther und Aceton.

5. **2-[2-Oxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -[5-Chlor-2-mercapto-phenyl]-buttersäure**  $C_{10}H_{11}O_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von diazotierter  $\beta$ -[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure in eine auf 70° erwärmte Lösung von Kaliumäthylxanthogenat und Verseifen des Reaktionsprodukts (MAYER, Mitarb., B. 61, 1974). Beim Kochen von 6-Chlor-2-oxo-4-methyl-1-thio-chroman mit 10%iger Natronlauge (MAYER, Mitarb.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81—82°. — Gibt bei der Destillation im Vakuum 6-Chlor-2-oxo-4-methyl-1-thio-chroman.



6. **2-Oxy-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-buttersäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-hydroxymitsäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 117). B. Aus Acetophenon und Bromessigester (vgl. E I 117) in Gegenwart von zuvor im Wasserstoffstrom erhitztem Aluminium in siedendem Benzol (RAY, DUTT, J. indian chem. Soc. 5, 109; C. 1928 I, 2371). —  $Kp_4$ : 120°.

7. **1-Oxy-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf das Natriumsalz der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-glycolsäure in absol. Äther unter Kühlung mit Eis (TROELL, B. 61, 2501). — Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 82° (Zers.). Zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. — Die wäsr. Lösung zersetzt sich schnell. Die Salze sind sehr unbeständig.

8. **1-Oxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-glykolsäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende Äthyl-phenyl-glykolsäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. MCKENZIE, RITCHIE, B. 70 [1937], 26. — B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Chinin und Krystallisation des Chininsalzes aus Alkohol (McK., R., B. 70 [1937], 33). Eine schwach rechtsdrehende Säure erhält man beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure-d-bornylester mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (McK., MITCHELL, Bio. Z. 208, 476). — F: 128—129° (McK., R.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +32,3°,  $[\alpha]_{589}^{20}$ : +38,1° (Wasser; c = 0,7);  $[\alpha]_D^{20}$ : +28,7°,  $[\alpha]_{589}^{20}$ : +35,7° (Aceton; c = 4);  $[\alpha]_D^{20}$ : +32,7°,  $[\alpha]_{589}^{20}$ : +39,9° (Alkohol; c = 4) (McK., R.). — Kaliumsalz. In Wasser rechtsdrehend (McK., M.). — Chininsalz. F: 205—206° (Zers.) (McK., R.).

b) *Linksdrehende Äthyl-phenyl-glykolsäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$  (E I 117). Die E I 117 beschriebene Säure von SMITH (*J. pr.* [2] 84, 745) war optisch nicht rein (McKENZIE, RITCHIE, *B.* 70 [1937], 33). Eine schwach linksdrehende Säure erhielt MCKENZIE (*Soc.* 89 [1906], 375) beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure-1-bornylester mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge. — Nadeln (aus Äther) (McK.). — Kaliumsalz  $KC_{10}H_{11}O_3$ . In Wasser linksdrehend (McK.).

c) *Inakt. Äthyl-phenyl-glykolsäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$ .

Nitril, Propiophenon-cyanhydrin  $C_{10}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Reaktion  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5 + HCN \rightleftharpoons C_2H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CN$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

9. *3-Oxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-buttersäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\gamma$ -Vinyl-oxy- $\alpha$ -phenyl-butyronitril, [ $\beta$ -Vinyl-oxy-äthyl]-phenyl-acetonitril  $C_{12}H_{14}ON = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus Phenylacetonitril, Natriumamid und [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-vinyl-äther in siedendem Äther (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2762). —  $K_p$ : 147°.  $D_4^{20}$ : 1,029.

10. *1-Oxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure  $C_{11}H_{14}O_3I = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot Cl(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerer Einw. von Methanol auf  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F.*: 169—170° (bei schnellem Erhitzen).

11. *2-Oxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Benzyl-milchsäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2)(OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $K_{p_{10}}$ : 160—161° (TIFFENBAU, LÄVY, *Bl.* [4] 88, 774).

12. *3-Oxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\beta'$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH \cdot CO_2H$ .

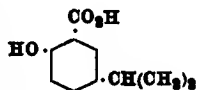
$\beta'$ -Methoxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Methoxymethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Methoxymethyl-benzyl-malonsäure auf 165° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 567). — Viskoses Öl. —  $AgC_{11}H_{13}O_3$ .

13. *2-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-benzoesäure*  $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2-[ $\gamma$ -Äthoxy-propyl]-benzonitril  $C_{12}H_{16}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 2-[ $\gamma$ -Chlor-propyl]-benzonitril mit Natriumäthylat-Lösung (v. BRAUN, KAISER, *B.* 58, 2163). — Gelbliche Flüssigkeit.  $K_{p_{15}}$ : ca. 150°. — Liefert bei der Hydrierung in Dekalin bei 100° und 30 Atm. Druck in Gegenwart von Nickel 2-[ $\gamma$ -Äthoxy-propyl]-benzylamin und vielleicht 2-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin(?).

2-[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-benzonitril  $C_{14}H_{18}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (E I 118). Liefert bei der Hydrierung bei 116° unter Druck in Gegenwart von Nickel in Dekalin 2-[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-benzylamin neben einem dunklen Öl, vielleicht Bis-[2-( $\gamma$ -phenoxy-propyl)-benzyl]-amin (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 694).

14. *6-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure, 5-Isopropyl-salicylsäure*  $C_{10}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 271). *B.* Aus Salicylsäure und Isopropylalkohol in 80%iger Schwefelsäure bei 75° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 738). — Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: 116°. Sublimiert im Vakuum bei 135°. Löslichkeit von Cyclohexanol in wäsr. Lösungen des



Natriumsalzes: *M.*, *B.*, *M.* 53/54, 724. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine ultramarinblaue Färbung. — Liefert einen öligen Methyl-ester.

6-Acetoxy-3-isopropyl-benzoesäure, O-Acetyl-5-isopropyl-salicylsäure  $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Isopropyl-salicylsäure mit Acetanhydrid auf 150° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 739). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 63,5°.

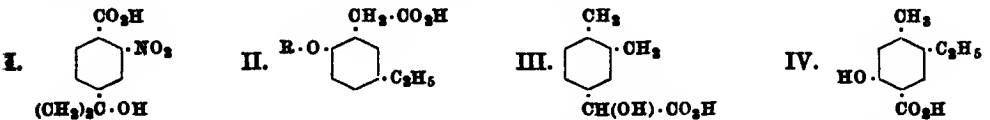
5-Isopropyl-salicylsäure-phenylester  $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen der Säure mit Phenol bei 120° und mehrstündigen Erwärmen der Schmelze mit Phosphoroxychlorid auf 160° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 739). — Krystalle *F.*: 43°.

15. 4-[*α*-Oxy-isopropyl]-benzoesäure  $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2-Nitro-4-[*α*-oxy-isopropyl]-benzoesäure  $C_{10}H_{11}O_5N$ , Formel I (H 273). Zur Darstellung nach SÖDERBAUM, WIDMAN (H 273) durch Oxydation von 2-Nitro-p-cymol mit Permanganat in alkal. Lösung vgl. PHILLIPS, *Am. Soc.* 44, 1778. — F: 168° (korr.).

16. 6-Oxy-3-äthyl-phenyllessigsäure  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel II (R = H).

6-Methoxy-3-äthyl-phenyllessigsäure  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel II (R =  $CH_3$ ). B. Aus dem Natriumsalz der 6-Methoxy-3-äthyl-phenylbrenztraubensäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung unter anfänglicher Kühlung mit Eis (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 931). — Blättchen (aus Petroläther). F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 2-Nitro-veratrumaldehyd in Acetanhydrid auf 100° 2-Nitro-3,4-dimethoxy-zimtsäure und 2-Nitro-3,4-dimethoxy-*α*-[6-methoxy-3-äthyl-phenyl]-zimtsäure. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.



17. *α*-Oxy-3,4-dimethyl-phenyllessigsäure, 3,4-Dimethyl-phenylglykolsäure, 3,4-Dimethyl-mandelsäure  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel III (H 274). B. Neben 3,4-Dimethyl-benzaldehyd beim Behandeln von Trichlormethyl-[3,4-dimethyl-phenyl]-carbinol mit verd. Alkalien (HÄRKER, *Bl.* [4] 27, 52). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 115—116°. Leicht löslich in siedendem Benzol, löslich in Wasser und siedendem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen 3,4-Dimethyl-benzaldehyd.

18. 5-Oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(4), 6-Oxy-4-methyl-3-äthyl-benzoesäure, 4-Methyl-5-äthyl-salicylsäure  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel IV. B. Beim Behandeln von 6-Oxy-4-methyl-3-[*β*,*β*-dichlor-*α*-oxy-vinyl]-benzoesäure (Syst. Nr. 1404) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 268; *C.* 1931 II, 2604). — Krystalle (aus Methanol). F: 315° (Zers.)<sup>1)</sup>.

6-Oxy-4-methyl-3-[*β*,*β*-dichlor-äthyl]-benzoesäure  $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 =$   
 $CHCl_2 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 6-Oxy-4-methyl-3-[*β*,*β*,*β*-trichlor-*α*-oxy-äthyl]-benzoesäure oder ihres Laktons oder von 6-Oxy-4-methyl-3-[*α*,*β*,*β*,*β*-tetrachlor-äthyl]-benzoesäure mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 268; *C.* 1931 II, 2604). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyllessigsäure.

6-Methoxy-4-methyl-3-[*β*,*β*-dichlor-äthyl]-benzoesäure  $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 =$   
 $CHCl_2 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 6-Methoxy-4-methyl-3-[*β*,*β*,*β*-trichlor-*α*-oxy-äthyl]-benzoesäure (MELDEUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 2, 4; *C.* 1926 I, 67) oder von 6-Methoxy-4-methyl-3-[*α*,*β*,*β*,*β*-tetrachlor-äthyl]-benzoesäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 6, 253; *C.* 1929 II, 874) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig. — Blättchen (aus Methanol). F: 166—167° (M., A., *J. indian chem. Soc.* 2, 4). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenyllessigsäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 6, 254).

6-Acetoxy-4-methyl-3-[*β*,*β*-dichlor-äthyl]-benzoesäure  $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 =$   
 $CHCl_2 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Benzol). F: 170° (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 268; *C.* 1931 II, 2604).

6-Oxy-4-methyl-3-[*α*,*β*,*β*,*β*-tetrachlor-äthyl]-benzoesäure  $C_{10}H_8O_3Cl_4 =$   
 $CCl_2 \cdot \begin{matrix} CHCl \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus m-Kresotinsäure, Chloralhydrat und konz. Schwefelsäure (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 269; *C.* 1931 II, 2604). — Tafeln (aus Benzol). F: 227—228° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure. Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 6-Oxy-4-methyl-3-[*β*,*β*-dichlor-äthyl]-benzoesäure.

<sup>1)</sup> Die Höhe des Schmelzpunkts fällt auf (BEILSTEIN-Redaktion).

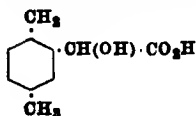
**6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure**  $C_{11}H_{10}O_2Cl_4 =$   
 $CCl_2 \cdot \begin{matrix} CHCl \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure und Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure in geringer Menge, neben anderen Produkten (MELDRUM, ALMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 255; C. 1929 II, 874). Aus 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure in konz. Schwefelsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (M., A.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 200—201°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta,\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure, beim Kochen mit Kalilauge  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-4-methoxy-2-methyl-5-carboxy-styrol.

**6-Acetoxy-4-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure**  $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 =$   
 $CCl_2 \cdot \begin{matrix} CHCl \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (SHAH, ALMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 269; C. 1931 II, 2605).

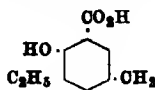
19.  **$\alpha$ -Oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure, 2.5-Dimethyl-phenylglykolsäure, 2.5-Dimethyl-mandelsäure**  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel V (H 275). *Darst.* Man behandelt Mesoxalsäure-diäthylester mit p-Xylol und Zinn(IV)-chlorid; den so erhaltenen Oxy-[2.5-dimethyl-phenyl]-malonester erwärmt man erst mit Kalilauge und dann mit konz. Salzsäure auf dem Dampfbad (RIEBSOMER, IRVINE, *Org. Synth.* 25 [1945], 33).

20. **6-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzoesäure, 5-Methyl-3-äthyl-salicylsäure**  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel VI.

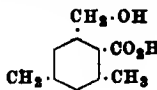
**6-Oxy-3-methyl-5-[ $\beta,\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure**  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 =$   
 $CHCl_2 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen der Verbindung der Formel VIII (Syst. Nr. 2850) mit Zinkstaub und Eisessig (ALMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 119, 208). — Nadeln (aus Benzol). F: 205—207°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Liefert bei der Kalischmelze 2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenylessigsäure. —  $Ca(C_{10}H_8O_2Cl_2)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. —  $Ca(C_{10}H_8O_2Cl_2)_2$ .



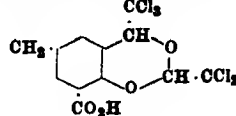
V.



VI.



VII.



VIII.

21. **3.5-Dimethyl-1-oxymethyl-benzol-carbonsäure-(2), 4.6-Dimethyl-2-oxymethyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_3$ , Formel VII.

**4.6-Dimethyl-2-oxymethyl-benzonitril, 3.5-Dimethyl-2-cyan-benzylalkohol**  $C_{10}H_{11}ON =$   
 $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von diazotiertem 2-Amino-3.5-dimethyl-benzylalkohol mit Kupfer(I)-cyanid (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 584). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 85°.  $Kp_{12}$ : 135—145°.

## 5. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$ .

1. **4-[4-Oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -[4-Oxy-phenyl]-n-valeriansäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .

Höhererschmelzende  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-n-valeriansäure, [4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure]-tetrabromid  $C_{12}H_{12}O_3Br_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus höhererschmelzender 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure und Brom in Chloroform im Sonnenlicht (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 249). — Krystallpulver. Schmilzt bei ca. 180° unter Zersetzung und Bildung eines in Nadeln krystallisierenden Produkts. Leuchtet bei Belichtung mit der Quarz-Ultraviolettlampe hellrosa (V., DARFEN, B. 62, 548).

Niedrigerschmelzende  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-n-valeriansäure, [Allo-4-methoxy-cinnamylidenessigsäure]-tetrabromid  $C_{12}H_{12}O_3Br_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus niedrigerschmelzender 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 254). — Krystalle. Spaltet bei ca. 130° Bromwasserstoff ab und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 165°.

2. **1-Oxy-1-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-n-valeriansäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ .

$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-n-valeronitril, Butyrophenon-cyanhydrin  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . Gleichgewicht der Reaktion  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 + HCN \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2648.

3. **2-Oxy-2-methyl-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-isovaleriansäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge bei der Hydrolyse des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge oder mit Natriummethylat-Lösung (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1766). — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ein braunes Öl.

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 119). B. Beim Kochen von Phenylacetol mit Bromessigester und Zinkspänen in Benzol (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1765). — Flüssigkeit.  $Kp_{23}$ : 175°.

4. **4-Oxy-4-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Bariumsalz entsteht durch Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-butyrolacton mit Barytwasser (MUMM, BRODERSEN, *B.* 56, 2300). —  $AgC_{11}H_{13}O_3$ . Lichtempfindlicher Niederschlag. —  $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt zwischen 236° und 250° unter Zersetzung.

5. **2-Oxy-4-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenäthyl]-milchsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. In geringer Ausbeute bei allmählichem Eintragen von konz. Salzsäure in ein eisgekühltes Gemisch aus Benzylacetol und Kaliumcyanid in Äther und längerem Kochen des nicht isolierten Cyanhydrins mit verd. Salzsäure (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1765). — Nadeln (aus Benzol). — F: 102°. — Wird beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung zersetzt.

$\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure  $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure mit Acetylchlorid (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1765). — Prismen (aus Petroläther). F: 83°.

6. **2-Oxy-2-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 277; E I 119). Liefert bei Einw. von siedendem Acetanhydrid  $\beta$ -Äthyl-trans-zimtsäure (E II 9, 413) (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2753).

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 119). B. Aus Propiophenon und Bromessigester in Gegenwart von Magnesium (vgl. E I 119 bei der Säure) (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2753). —  $Kp_{19}$ : 152—154°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder beim Kochen mit Phosphoroxchlorid in Benzol  $\beta$ -Äthyl-trans-zimtsäure-äthylester (E II 9, 414) und 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (E II 9, 414).

7. **2-[4-Oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

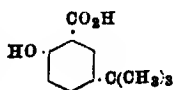
$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-butyronitril, 2-Methyl-2-anisyl-butyronitril  $C_{12}H_{16}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-butyraldehyd-oxim durch Wasserabspaltung (LÉVY, WEILL, *C. r.* 185, 137). —  $Kp_4$ : 135—136°.

8. **1-Oxy-2-methyl-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-pivalinsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 277; E I 119). B. Neben dem Äthylester beim Behandeln von Isobuttersäure-äthylester mit Benzaldehyd in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* 445, 158). — F: 134°.

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 278; E I 119). B. s. o. bei der Säure.

9. **2-Oxy-2-*p*-tolyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -*p*-tolyl-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 279; E I 120). Eine Säure, der diese Konstitution zugeschrieben wird, wurde neben geringen Mengen der höherschmelzenden 4- $\beta$ -Dimethyl-zimtsäure (E II 9, 414) bei der Umsetzung von Methyl-*p*-tolyl-*keton* mit Bromessigester in Gegenwart von Zink in Benzol und nachfolgenden Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhalten (RUFF, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 48°, wasserfrei bei 73—74°. — Liefert bei der trockenen Destillation  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -*p*-tolyl-äthylen. Der Äthylester gibt beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure den Äthylester der höherschmelzenden 4- $\beta$ -Dimethyl-zimtsäure (E II 9, 414).

10. **6-Oxy-3-*tert.*-butyl-benzoessäure, 5-*tert.*-Butyl-salicylsäure**  $C_{11}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 279). B. Aus Salicylsäure und Isobutylalkohol oder Trimethylcarbinol in 80%iger Schwefelsäure bei 70° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/4, 740). — Krystalle (aus Eisessig). F: 151°. Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine intensiv blaue Färbung.



Acetylderivat  $C_{15}H_{16}O_4 = (CH_2)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-tert.-Butyl-salicylsäure mit Acetanhydrid auf 150° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 740). — Blättchen (aus Petroläther). *F:* 128°.

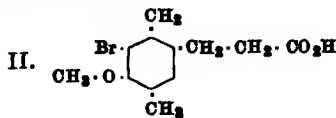
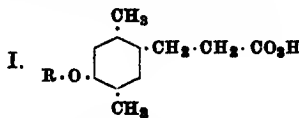
Phenylester  $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_2)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$  (H 279). Gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 740).

11.  $\beta$ -[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel I (R = H).

$\beta$ -[4-Methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure  $C_{13}H_{16}O_3$ , Formel I (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-zimtsäure mit Natriumamalgam in wäbr. Natronlauge bei 60—90° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2377). Entsteht auch bei der Einw. von Natriumamalgam auf 3-Brom-4-methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure (C., H., W., *Soc.* 1929, 2380). — Tafeln (aus Wasser). *F:* 120—121°.

Chlorid  $C_{13}H_{16}O_2Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Beim Aufbewahren von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2378). — Kristalle. *F:* 34°. *Kp*<sub>12</sub>: 171°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzin auf dem Wasserbad 6-Methoxy-4.7-dimethyl-hydrindon-(1).

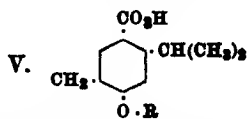
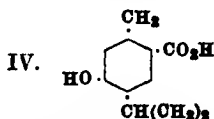
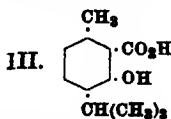
Amid  $C_{15}H_{17}O_2N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eingießen der Lösung des Chlorids in konzentriertes wäbriges Ammoniak (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2378). — Prismen (aus Benzol). *F:* 127—128°. — Liefert beim Kochen mit Natriumhypochlorit in wäbr. Methanol 4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthylamin neben 4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthylcarbamidsäure-methylester. Beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung erhält man 3-Brom-4-methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure-amid.



$\beta$ -[3-Brom-4-methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure  $C_{15}H_{15}O_3Br$ , Formel II. *B.* Beim Behandeln von 4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthylalkohol mit Phosphorpentabromid, Kochen des Reaktionsprodukts vom *Kp*<sub>12</sub>: 180—200° mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2380). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4-Methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure.

Amid  $C_{15}H_{16}O_2NBr = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure-amid mit Natriumhypobromit-Lösung (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2378). — Prismen (aus Benzol). *F:* 152°.

12. 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, 6-Methyl-3-isopropyl-salicylsäure, o-Thymotinsäure  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel III (H 280). *B.* Aus 4-Methyl-7-isopropyl-cumarandion beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in 10%iger Natronlauge (MAMMEL, *G.* 52 I, 337). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 589.



Acetonylester  $C_{14}H_{16}O_4 = (CH_2)_3CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (E I 120). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 589.

Amid  $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_2)_3CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Äthylester (H 281) beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 130° (MAMMEL, *G.* 52 II, 188). Aus Thymotinsäure-O-carbonsäure-imid (Syst. Nr. 4298) beim Kochen mit wäbrigen oder alkoholischen Alkalilaugen (M.). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 137°. Zersetzt sich bei 205°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalicarbonat-Lösung, schneller in Alkalilaugen. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Die Lösung in Benzol färbt sich durch Eisenchlorid in der Kälte grün oder violett, in der Wärme rotviolett. — Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure.



13. **5-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, p-Thymotinsäure**  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel IV (H 281). B. Bei der Kalischmelze von 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* 49, 821) oder von 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') (ORNDORFF, CORNWELL, *Am. Soc.* 48, 986). — F: 156—156,5° (unkorr.).

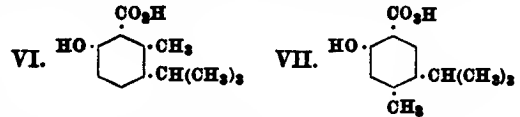
14. **4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzoesäure, p-Carvacrotinsäure**  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel V (R = H).

4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-benzoesäure, p-Carvacrotinsäure-methyläther  $C_{12}H_{16}O_3$ , Formel V (R =  $CH_3$ ) (H 282). B. Bei der Kalischmelze von 4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-acetophenon (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* 28, 524; C. 1929 II, 3123). — Bläßgelbe Blättchen. F: 155,5—156° (korr.).

15. **6-Oxy-2-methyl-3-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1) oder 5-Oxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(4), 6-Oxy-2 (oder 4)-methyl-3-isopropyl-benzoesäure, 6 (oder 4)-Methyl-5-isopropyl-salicylsäure**  $C_{11}H_{14}O_3$ , Formel VI oder VII. B. Durch Schmelzen

von 3-Methyl-4-isopropyl-phenol mit Kaliumhydroxyd und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd bei 110—200° oder unter Druck (BAYER & Co., D.R.P. 413146; C. 1925 II, 431; *Frdl.* 15, 1425). —

Nadeln (aus Benzol). F: 189—190°. Eisenchlorid-Lösung färbt die alkoh. Lösung tiefblau. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz: B. & Co.



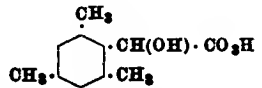
Acetylderivat  $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Aufbewahren der Säure mit Acetylchlorid in Pyridin + Benzol (BAYER & Co., D.R.P. 413146; C. 1925 II, 431; *Frdl.* 15, 1425). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und anschließenden Kochen auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 413146; C. 1925 II, 431; *Frdl.* 15, 1425). — F: 40—41°.  $K_{p13}$ : 145°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Einw. von Quecksilberacetat bei 160—170°: B. & Co.

Phenylester  $C_{17}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen der Säure mit Phenol und Phosphororychlorid auf 120—130° (BAYER & Co., D.R.P. 413146; C. 1925 II, 431; *Frdl.* 15, 1425). — Aus Alkohol. F: 52—53°.

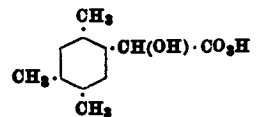
16.  **$\alpha$ -Oxy-2.4.6-trimethyl-phenyllessigsäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylglykolsäure, 2.4.6-Trimethyl-mandelsäure**, Mesitylglykolsäure  $C_{11}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 282). Zur Darstellung durch Reduktion von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam (H 282) vgl. PERKIN,

TAPLEY, *Soc.* 125, 2432. — Krystalle (aus Wasser). F: 152—154° (P., T.). Elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen bei 25°: BÖRSEKEN, R. 40, 573. Die elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen wird durch Borsäure stark erhöht (BÖK.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $2,1 \times 10^{-4}$  (aus der Leitfähigkeit berechnet) (BÖK.). — Läßt sich mit Hilfe von (+)- $\alpha$ -Phenäthylamin in Wasser in optisch-aktive Komponenten spalten; dabei wurden eine rechtsdrehende Säure (Krystalle aus Benzol; F: 149—150°;  $[\alpha]_D$ : +7,6°) und eine linksdrehende Säure (Prismen oder Tafeln aus Alkohol; F: 148—150°;  $[\alpha]_D$ : -4,3° in Alkohol, c = 6) erhalten (HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] 187, 26). — Salz des (+)- $\alpha$ -Phenäthylamins. Krystalle. F: 157—159° (H.).



17.  **$\alpha$ -Oxy-2.4.5-trimethyl-phenyllessigsäure, 2.4.5-Trimethyl-phenylglykolsäure, 2.4.5-Trimethyl-mandelsäure**  $C_{11}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 283). B. Durch Reduktion von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). — Prismen (aus Wasser). F: 137—139°. — Liefert

bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid  $\alpha$ -Chlor-2.4.5-trimethyl-phenyllessigsäure-chlorid.



## 6. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$ .

1. **4-Oxy-1-phenyl-pentan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -benzyl-n-valeriansäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht durch Erwärmen von  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -valerolacton mit Natronlauge (DARENS, C. r. 188, 1111). —

Die durch Ansäuern der alkal. Lösung erhaltene freie Säure geht leicht wieder in ihr Lacton über und konnte nicht rein isoliert werden.

2. **2-Oxy-2-phenyl-pentan-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-n-capronsäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -propyl-hydrozimsäure,  $\beta$ -Propyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäure  $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

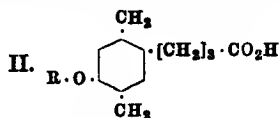
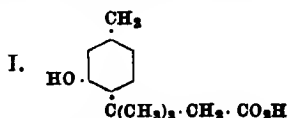
**Äthylester**  $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Butyrophenon, Bromessigester und Zink in trockenem Benzol (CLUTTERBUCK, RAFFER, *Biochem. J.* 19, 912). — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure höherschmelzende  $\beta$ -Propyl-zimtsäure (E II 9, 417).

3. **2-[ $\alpha$ -Oxy-n-amyl]-benzoesäure**  $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 284). *B.* Beim Erhitzen von 3-Butyl-phthalid mit 25%iger wäßriger Kalilauge (BERLINGOZZI, LUPO, *G.* 57, 260). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Isosodanolsäure (S. 22) mit Permanganat-Lösung in der Kälte (BE., L., *G.* 57, 262). — F: 71—72°.

4.  **$\beta$ -[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-isovaleriansäure**, m-Kresylisovaleriansäure  $C_{12}H_{16}O_3$ , Formel I. *B.* Durch Oxydation von Bis-[4.4.7-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2') (Syst. Nr. 2677) (vgl. NIEDERL, *M.* 60 [1932], 150; BAKER, BESLY, *Soc.* 1939, 197) mit siedender Chromessigsäure (N., *Am. Soc.* 50, 2233). — Krystalle (aus Aceton). F: 107° (unkorr.). Löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; löst sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Liefert mit Bromwasser in Eisessig  $\beta$ -[3.5(?)]-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-isovaleriansäure (s. u.).

$\beta$ -[3.5(?)]-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-isovaleriansäure  $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 140° (unkorr.) (NIEDERL, *Am. Soc.* 50, 2233).

$\beta$ -[5(?)]-Nitro-2-oxy-4-methyl-phenyl]-isovaleriansäure  $C_{12}H_{15}O_3N = HO \cdot C_6H_4(NO_2)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Als Nebenprodukt beim Kochen von Bis-[4.4.7-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2') (Syst. Nr. 2677) mit konz. Salpetersäure (NIEDERL, *Am. Soc.* 50, 2234). — Krystalle (aus Benzol). F: 108° (unkorr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und Alkalien, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. —  $Na_2C_{12}H_{13}O_3N$ . Krystalle (aus verd. Methanol).



5.  **$\gamma$ -[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure**  $C_{12}H_{16}O_3$ , Formel II (R = H).

$\gamma$ -[4-Methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure  $C_{12}H_{18}O_3$ , Formel II (R =  $CH_3$ ). *B.* Beim Erhitzen von [4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-malonsäure auf 160—170° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2381). Bei der Reduktion von  $\beta$ -[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (CL., H., W.). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 70° 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralon-(1).

## 7. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_3$ .

1. **Alantsäure, Alantolsäure**  $C_{15}H_{22}O_3$  (H 287). Zur Frage der Konstitution vgl. RUZICKA, VAN MELSEN, *Helv.* 14 [1931], 397; R., PIETH, *Helv.* 14, 1090; R., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 268; HANSEN, *B.* 64 [1931], 943, 1904; *J. pr.* [2] 186 [1933], 176. — Zum Vorkommen in *Inula Helenium* vgl. OSSOWSKI, *Roczniki Farm.* 5, 1—65; *C.* 1929 I, 3000.

Amid  $C_{15}H_{22}O_2N$  (H 288). Nach HANSEN (*B.* 64 [1931], 67 Anm. 5, 944) dürfte es sich bei dem früher als Alantsäureamid angesehenen Produkt um eine additionelle Verbindung aus 2 Mol Alantolacton und 1 Mol Ammoniak (Syst. Nr. 2463) handeln.

Acetylderivat des Amids  $C_{17}H_{24}O_2N$  (H 288) vgl. die vorangehende Verbindung.

2. **Isocalantolsäure**  $C_{15}H_{22}O_3$  (H 288). Zur Frage der Konstitution vgl. die Angaben bei Alantsäure (s. o.).

Amid  $C_{15}H_{22}O_2N$  (H 288). Nach HANSEN (*B.* 64 [1931], 67 Anm. 5, 70, 944) dürfte es sich bei dem früher als Isocalantolsäureamid angesehenen Produkt um eine additionelle Verbindung aus 2 Mol Isocalantolacton und 1 Mol Ammoniak (Syst. Nr. 2463) handeln.

Acetylderivat des Amids  $C_{17}H_{24}O_2N$  (H 288) vgl. die vorangehende Verbindung.

8. Oxy-carbonsäuren  $C_{20}H_{32}O_2$ .

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -dihydro-abietinsäure**, „Oxyabietinsäure“  $C_{20}H_{32}O_2$ . B. Beim Kochen von Abietinsäure-dihydrochlorid (E II 9, 71) mit Sodälösung (RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Rec.* 11 [1924], 213; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2387; vgl. C. 1926 II, 2640). Beim Kochen von Abietinsäure-hydrochlorid (E II 9, 374) mit Silberoxyd in 50%igem Mcthanol (LEVY, B. 64 [1931], 2444). — Krystalle (aus Aceton). F: 225—227° (L.), 230° (R., S.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Essigsäure, „Trioxyabietinsäure“  $C_{20}H_{32}O_5$  (Syst. Nr. 1133) und nach Behandlung der öligen Reaktionsprodukte mit siedender methylalkoholischer Schwefelsäure eine „Dioxyabietinsäure“  $C_{20}H_{32}O_4$  vom Schmelzpunkt 278° (Syst. Nr. 1109) (R., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 9, 112; C. 1926 II, 2640).

9. Oxy-carbonsäuren  $C_{22}H_{36}O_2$ .

## 6-Oxy-2-n-pentadecyl-benzoesäure, Cyclogallipharsäure, Hydroginkgolsäure, Tetrahydroanacardsäure

$C_{22}H_{36}O_2$ , s. nebenstehende Formel (vgl. H 41; E I 19). Zur Konstitution vgl. FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 24 [1934], 305; C. 1935 I, 1070; BACKER, HAACK, *R.* 60 [1941], 674. Zur Identität von Hydroginkgolsäure und Cyclogallipharsäure vgl. KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 90, 95; C. 1928 II, 2256. — B. Durch Hydrierung von Ginkgolsäure (S. 195) oder Anacardsäure (S. 197) in Gegenwart von Platin in Alkohol oder Essigester (K.; B., H., *R.* 60, 665). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86—88° (K.), 91—91,5° (B., H.), 92° (HAAGEN-SMIT, C. 1931 I, 2625), 92,5—93° (PILLAY, *J. indian chem. Soc.* 12 [1935], 229), 93° (GANDHI, VENKATARAMAN, *Chem. Abstr.* 37 [1943], 2189). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur Nitro-cyclogallipharsäure (s. u.), beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad eine Verbindung  $C_{16}H_{22}O_2N_2$  (?) vom Schmelzpunkt 55—56° (K.). Zerfällt beim Erhitzen mit Anilin auf 160° in Kohlendioxyd und Cyclogallipharol (E II 6, 518) (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* 1929, 571). —  $AgC_{22}H_{36}O_2$  (vgl. H 41). Pulver (P.; K.). — Bleisalz (vgl. H 41). Pulver (K.).

Acetat  $C_{24}H_{38}O_4 = C_{15}H_{21} \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (vgl. H 42). Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 73—74,5° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 96; C. 1928 II, 2256), 78° (PILLAY, *J. indian chem. Soc.* 12 [1935], 230).

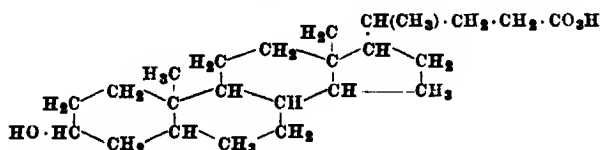
4-Nitro-benzoat  $C_{26}H_{32}O_4N = C_{15}H_{21} \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Ligroin). F: 87—89° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 97; C. 1928 II, 2256).

Cyclogallipharsäure-methylester  $C_{23}H_{38}O_2 = C_{15}H_{21} \cdot C_6H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure und Diazomethan in Äther (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 97; C. 1928 II, 2256). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 41—42,5° (K.), 49° (PILLAY, *J. indian Chem. Soc.* 12 [1935], 230). — Ist durch alkoh. Kalilauge leicht verseifbar.

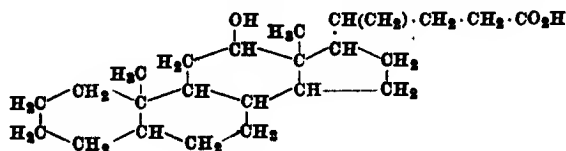
Nitro-cyclogallipharsäure  $C_{23}H_{38}O_4N = C_{15}H_{21} \cdot C_6H_5(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus der Säure und konz. Salpetersäure in Eisessig (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 95; C. 1928 II, 2256). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 66—68°.

10. Oxy-carbonsäuren  $C_{24}H_{40}O_2$ .

1. **Lithocholsäure, 3-Oxy-cholansäure**  $C_{24}H_{40}O_2$ , s. untenstehende Formel, und Stereoisomere, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

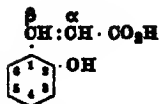


2. **Isolithocholsäure, 12-Oxy-cholansäure**  $C_{24}H_{40}O_2$ , s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



c) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_3$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_8O_3$ .

1.  *$\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-acrylsäuren, 2-Oxy-zimtsäuren, o-Cumarsäure und Cumarsäure*  $C_9H_8O_3$ , s. nebenstehende Formel; die Stellungsbeziehung gilt auch für die von „Cumarsäure“ und „Cumarsäure“ abgeleiteten Namen.



a) *trans-Form, o-Cumarsäure, Cumarsäure*  $C_9H_8O_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

(H 288; E I 122). V. Als Glucosid, Melilotosid (Syst. Nr. 4753 E), in den Blüten von *Melilotus altissimus* Thuil und *Melilotus arvensis* Wallr. (CHARAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* 7, 1058; C. 1926 I, 1821). — B. Beim Kochen von Salicylaldehyd mit Malonsäure in Pyridin in Gegenwart von sehr wenig Piperidin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300; C. 1925 II, 1853). Durch Behandeln von Hydrocumarsäure- $\beta$ -sulfonsäure mit siedender 20%iger Kalilauge (DEY, *Row. Soc.* 125, 561). — Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol unter bestimmten Bedingungen mit 1 Mol Wasser; die wasserbaltige Säure gibt bei 105° nur Spuren Wasser ab und wird erst nach 8-stdg. Trocknen bei 120° vollständig wasserfrei (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* 236 [1898], 562; K.-K., MANIÖKE, *Ar.* 1929, 564). F: 208° (LEY, *Ph. Ch.* 94, 439). Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* 94, 416. — Die thermische Zersetzung in 2-Vinyl-phenol und Kohlendioxyd (vgl. H 289) erfolgt bei Gegenwart von Pyridin schon bei 180° quantitativ (K.-K., M., *Ar.* 1929, 566). Liefert bei längerem Kochen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung Hydrocumarsäure- $\beta$ -sulfonsäure (D., R., *Soc.* 125, 558). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 590.

H 289, Z. 27—28 v. u. streiche „auf 120°“.

*trans-2-Methoxy-zimtsäure, O-Methyl-cumarsäure*  $C_{10}H_{10}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 289; E I 122). B. Durch Kochen von O-Methyl-cumarsäure erst mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung und nachfolgend mit Natronlauge (DEY, *Row. Soc.* 125, 563). Beim Erwärmen von 2-Methoxybenzaldehyd mit Malonsäure in 10%igem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad, neben 2-Methoxy- $\beta$ -amino-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1911) (RODIONOW, FEDOROWA, *Ar.* 1928, 120). Durch Hydrolyse von  $\beta$ -2-Methoxy-zimtaldoxim-O-acetat mit heißer 2n-Natronlauge oder von  $\beta$ -2-Methoxy-zimtaldoxim-O-[2.4-dinitro-phenyläther] mit alkoh. Kalilauge (BRADY, GRAYSON, *Soc.* 125, 1419, 1420). Durch Behandeln von höherschmelzender  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-2-methoxyhydrozimtsäure mit Zinkstaub in siedendem Alkohol (BILMANN, LUND, *A. ch.* [9] 18, 275). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy-2-methoxyhydrozimtsäure mit verd. Schwefelsäure (BI., LU., *A. ch.* [9] 18, 281). Durch Behandeln von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxyhydrozimtsäure mit Zinkstaub in siedendem Alkohol (BI., LU., *A. ch.* [9] 18, 277). Bei längerem Erhitzen von 2- $\beta$ -Dimethoxyhydrozimtsäure oder des Anhydrids der  $\alpha$ -Hyd oxymercuri-2- $\beta$ -dimethoxyhydrozimtsäure (Syst. Nr. 2354) mit 20%ige Salzsäure auf dem Wasserbad (BILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] 83, 1480). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff (vgl. H 290) die beiden stereoisomeren  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-2-methoxyhydrozimtsäuren vom Schmelzpunkt 134° und 177° (S. 144) (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 198). Liefert beim Behandeln mit kaltem Bromwasser 5- $\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -oxy-2-methoxyhydrozimtsäure und wahrscheinlich ein Isomeres derselben (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1783). Gibt in schwach saurer Lösung mit Brom und Kaliumbromid in der Kälte 5- $\alpha$ - $\beta$ -Tribrom-2-methoxyhydrozimtsäure (BI., LUND, *A. ch.* [9] 18, 272, 278).

O-Methyl-cumarsäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 291; E I 123). Zur Bildung durch Destillation von O-Methyl-cumarsäure-methylester vgl. a. REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 198. — Kinetik der Reaktion mit Brom und Bromchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959.

Cumarsäure-äthylester  $C_{11}H_{12}O_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (H 291; E I 123). Absorptionsspektrum einiger Lösungen in absol. Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* 94, 418, 439.

O-Methyl-cumarsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus O-Methyl-cumarsäure und alkoh. Salzsäure (VAN DUIN, R. 46, 266; KINDLER, A. 452, 99). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 34—34,5° (v. D.), 35—36° (K., A. 452, 113).  $Kp_{25}$ : 192° (K., A. 452, 113). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., A. 452, 113; bei 25° und Drucken zwischen 1 und 1500 Atm.: MORSVELD, *Ph. Ch.* 105, 463; C. 1928 III, 515.

Acetylcumarsäurechlorid  $C_{11}H_8O_3\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . B. Durch langsames Erwärmen von Acetylcumarsäure mit Thionylchlorid auf 80° (HOUBEN, FRANKUCH, B. 59,

bis 1081]

1598). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**Acetylcumarsäureamid**  $C_{11}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Säurechlorid und Ammoniak in eiskaltem Äther (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1598). — Krystalle (aus Wasser). F: 123—125°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äther.

**Cumarsäurenitril**  $C_9H_7ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . B. Durch Schütteln von Acetylcumarsäurenitril in Äther mit 2n-Natronlauge (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1599). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Die wäsr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache blaugrüne Färbung. Gibt mit konz. Schwefelsäure, konz. oder alkoh. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure farbige Salze (H., PF., B. 59, 1596, 1599). —  $C_9H_7ON + 2HCl$ . Intensiv gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther, unlöslich in Äther und indifferenten Lösungsmitteln. Regeneriert mit Wasser, Eisessig oder Alkalien oder beim Erhitzen Cumarsäurenitril. Liefert bei längerem Aufbewahren in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther Cumarinimid-dihydrochlorid (Syst. Nr. 2464).

**O-Methyl-cumarsäure-nitril**  $C_{10}H_9ON = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von O-Methyl-cumarsäure-amid mit Phosphoroxchlorid auf 80—85° (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1603). — Nach Zimtsäurenitril riechendes Öl.  $Kp_{0,7}$ : 133—135°.  $D_4^{14}$ : 1,1134;  $n_D^{14}$ : 1,5997;  $n_D^{16}$ : 1,6099;  $n_D^{18}$ : 1,6389. Mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar. —  $C_{10}H_9ON + 2HCl$ . Intensiv citronengelbes, sehr hygrokopisches Pulver. Wird durch Wasser, Alkohol, Äther oder Eisessig in die Komponenten gespalten.

**Acetylcumarsäurenitril**  $C_{11}H_9O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von Acetylcumarsäureamid mit Phosphoroxchlorid auf 80—85° (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1598). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 68—69°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen, ziemlich leicht in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Schütteln in Äther mit 2n-Natronlauge Cumarsäurenitril.



**cis-2-Methoxy-zimtsäure, O-Methyl-cumarinsäure**  $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 292; E I 125). Zur Darstellung nach STORMER, FRIEMEL (B. 44, 1483 Anm.) vgl. a. REMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 197. — F: 93,6° (BILMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 274). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff (vgl. H 290) die beiden stereoisomeren  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimtsäuren vom Schmelzpunkt 134° und 177° (S. 144) (REL., Ho., *Am. Soc.* 50, 198). Liefert beim Behandeln mit kaltem Bromwasser 5. $\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure, ein nicht näher untersuchtes Isomeres derselben und wenig  $\beta$ -Brom-2-methoxystyrol (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1782). Gibt in schwach saurer Lösung bei Einw. von Brom und Kaliumbromid 5. $\alpha$ - $\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure (BI., LU., A. ch. [9] 18, 278). Lagert sich beim Kochen mit Natriumsulfit-Lösung und nachfolgend mit Natronlauge in O-Methyl-cumarsäure um (DEY, Row, *Soc.* 125, 563). Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in wäsr. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge und Schwefelwasserstoff  $\beta$ -Oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure (BI., LU., A. ch. [9] 18, 280).

**O-Methyl-cumarinsäure-methylester**  $C_{11}H_{10}O_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 293; E I 126). Kinetik der Reaktion mit Brom und Bromchlorid bei 0° in Tetrachlorkohlenstoff: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959.

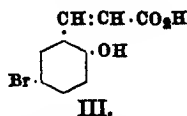
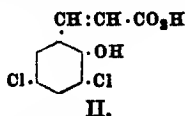
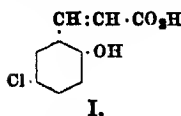
c) **Substitutionsprodukte der stereoisomeren 2-Oxy-zimtsäuren**  $C_9H_7O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**5-Chlor-2-oxy-zimtsäure, 5-Chlor-cumarsäure**  $C_9H_7O_2Cl$ , Formel I auf S. 176. B. Beim Kochen von 5-Chlor-2-oxy-hydrozimtsäure- $\beta$ -sulfonsäure (Syst. Nr. 1588) mit 20%iger Kalilauge (DEY, Row, *Soc.* 125, 562). — Nadeln. F: 228° (Zers.).

**3,5-Dichlor-2-oxy-zimtsäure, 3,5-Dichlor-cumarsäure**  $C_9H_5O_2Cl_2$ , Formel II auf S. 176. B. Beim Kochen von 3,5-Dichlor-2-oxy-hydrozimtsäure- $\beta$ -sulfonsäure (Syst. Nr. 1588) mit 20%iger Kalilauge (DEY, Row, *Soc.* 125, 562). — Krystalpulver. F: 242° (Zers.).

**Methylester**  $C_{10}H_8O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (DEY, Row, *Soc.* 125, 562).

**5-Brom-2-oxy-zimtsäure, 5-Brom-cumarsäure**  $C_9H_7O_3Br$ , Formel III. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-oxy-hydrozimtsäure- $\beta$ -sulfonsäure (Syst. Nr. 1588) mit 20%iger Kalilauge (DEY, Row, Soc. 125, 562). Neben dem Acetylderivat und 6-Brom-cumarin beim Kochen von 5-Brom-salicylaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (D., R.). — Nadeln. F: 224° (Zers.). Fluoresciert in alkal. Lösung schwach gelbgrün.



**5-Brom-2-methoxy-zimtsäure, O-Methyl-5-brom-cumarsäure**  $C_{10}H_9O_3Br = CH_2\cdot O\cdot C_9H_7Br\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von 5-Brom-2- $\beta$ -dimethoxy-hydrozimtsäure mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (BILLMANN, RIMBBER, Bl. [4] 88, 1478). — Nadeln (aus Toluol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit heißer 5%iger Permanganat-Lösung 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff im Licht 5- $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure.

**Höher-schmelzende  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure, trans- $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure, O-Methyl- $\alpha$ -brom-cumarsäure**  $C_{10}H_9O_3Br = CH_2\cdot O\cdot C_9H_7\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt der Methyläther- $\alpha$  (oder  $\beta$ )-brom-cumarsäure von PERKIN, Soc. 89 [1881], 422 (H 293) zu (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 2508). — *B.* Bei Einw. von kalter 50%iger Kalilauge auf  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 134° (R., Ho., Am. Soc. 50, 199). Bei Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen von O-Methyl- $\alpha$ -brom-cumarsäure in Wasser oder Benzol (R., Ho., Am. Soc. 50, 200). Durch Oxydation von [2-Methoxybenzyliden]-brombrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (R., Ho., Am. Soc. 50, 2508). Aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILLMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 276). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° (R., Ho.; Bt., L.). Schwerer löslich als die niedriger-schmelzende Form (R., Ho.). — Kinetik der Reaktion mit Brom und Bromchlorid in Chloroform bei 0°: HANSON, JAMES, Soc. 1928, 1959.

**Niedriger-schmelzende  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure, cis- $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure, O-Methyl- $\alpha$ -brom-cumarsäure**  $C_{10}H_9O_3Br = CH_2\cdot O\cdot C_9H_7\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ . *B.* Bei Einw. von kalter gesättigter methylalkoholischer Kalilauge auf  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 177° (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 199 — Bläßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 136°. — Leichter löslich als die höher-schmelzende Form, in die sie in wäßriger oder benzolischer Lösung bei Einw. des Sonnenlichtes übergeht. Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 2-Methoxy-phenylpropionsäure und  $\beta$ -Brom-2-methoxy-styrol.

**$\alpha$ -Brom-2-äthoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_3Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_9H_7\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ . Diese Konstitution ist in Analogie zur höher-schmelzenden  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure (s. o.) der Äthyläther- $\alpha$  (oder  $\beta$ )-brom-cumarsäure (H 293) zuzuerteilen.

**Methylester der niedriger-schmelzenden  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_3Br = CH_2\cdot O\cdot C_9H_7\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$ . *B.* Aus der freien Säure und Diazomethan (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 200). — Citronengelbes, leicht bewegliches Öl.

**3,5-Dibrom-2-oxy-zimtsäure, 3,5-Dibrom-cumarsäure**  $C_9H_5O_3Br_2$ , Formel IV. *B.* Beim Kochen von 3,5-Dibrom-2-oxy-hydrozimtsäure- $\beta$ -sulfonsäure mit 20%iger Kalilauge (DEY, Row, Soc. 125, 562). — Nadeln. F: 238° (Zers.).

**3,5-Dibrom-2-acetoxy-zimtsäure, Acetyl-3,5-dibrom-cumarsäure**  $C_{11}H_7O_4Br_2 = CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_3Br_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (DEY, Row, Soc. 125, 562).

**3,5-Dibrom-cumarsäure-methylester**  $C_{10}H_5O_3Br_2 = HO\cdot C_9H_3Br_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ . Nadeln. F: 173° (DEY, Row, Soc. 125, 562).

**3,5-Dibrom-cumarsäure-äthylester**  $C_{11}H_7O_3Br_2 = HO\cdot C_9H_3Br_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (DEY, Row, Soc. 125, 562). Schwer löslich in Alkalien.

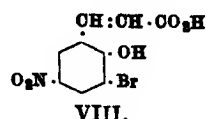
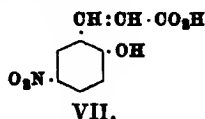
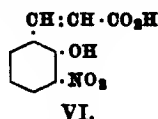
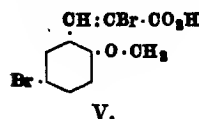
**Höher-schmelzende 5- $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_5O_3Br_3$ , Formel V. *B.* Neben der niedriger-schmelzenden Form in geringer Menge bei Einw. von gesättigter methylalkoholischer Kalilauge auf 5- $\alpha,\beta$ -Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 201). Durch Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung der niedriger-schmelzenden Form in Benzol (R., H., Am. Soc. 50, 201). Bei der Oxydation von farblos [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure (Syst. Nr. 1411) mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung (R., H., Am. Soc. 50, 2509). — Nadeln (aus Benzol). F: 221°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 5-Brom-2-methoxy-phenylpropionsäure (R., H., Am. Soc. 50, 201).

**Methylester**  $C_{11}H_7O_3Br_3 = CH_2\cdot O\cdot C_9H_3Br_3\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure oder Diazomethan (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 201). — Nadeln (aus Methanol). F: 106—107°.

**Niedrigerschmelzende 5.α-Dibrom-2-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_8O_2Br_2$ , Formel V. *B.* Neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form bei Einw. von gesättigter methylalkoholischer Kalilauge auf 5.α.β-Tribrom-2-methoxy-hydrozimtsäure (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 201). — Bläßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 163—164°. — Geht in Benzollösung im Sonnenlicht in die höherschmelzende Form über. Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 5-Brom-2-methoxy-phenylpropionsäure.

**Methylester**  $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 201). — Nadeln (aus Methanol). F: 94°.

**cis-3-Nitro-2-oxy-zimtsäure, 3-Nitro-cumarinsäure**  $C_9H_7O_2N$ , Formel VI (H 294; E I 127). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Nitro-salicylsäure (DEY, KRISHNAMURTHI, *J. indian chem. Soc.* 4, 197; C. 1927 II, 1701).



**trans-5-Nitro-2-oxy-zimtsäure, 5-Nitro-cumarinsäure**  $C_9H_7O_2N$ , Formel VII. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure (Syst. Nr. 1588) mit 20%iger Kalilauge (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). — Nadeln, die an der Luft gelb werden. F: 247° (Zers.). —  $\text{AgC}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$ . Orangefarben. Unlöslich.

**trans-5-Nitro-2-methoxy-zimtsäure, O-Methyl-5-nitro-cumarinsäure**  $C_{10}H_9O_2N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 294). *B.* Beim Kochen von O-Methyl-5-nitro-cumarinsäure erst mit Natriumsulfit-Lösung, dann mit Natronlauge (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). Durch Methylierung von 5-Nitro-cumarinsäure mit Dimethylsulfat (D., R., *Soc.* 125, 555, 563). — F: 239°.

**cis-5-Nitro-2-methoxy-zimtsäure, O-Methyl-5-nitro-cumarinsäure**  $C_{10}H_9O_2N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (E I 127). Liefert beim Kochen mit Natriumsulfit-Lösung und nachfolgend mit Natronlauge O-Methyl-5-nitro-cumarinsäure (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**5-Nitro-2-acetoxy-zimtsäure, O-Acetyl-5-nitro-cumarinsäure**  $C_{11}H_9O_4N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 217°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 259° (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**5-Nitro-cumarinsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 211° (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**O-Methyl-5-nitro-cumarinsäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 127). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Alkali auf 5-Nitro-cumarinsäure-methylester (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**trans-3-Brom-5-nitro-2-oxy-zimtsäure, 3-Brom-5-nitro-cumarinsäure**  $C_9H_6O_2NBr$ , Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-5-nitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure mit 20%iger Kalilauge (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). — Nadeln. F: 234° (Zers.).

**3-Brom-5-nitro-2-acetoxy-zimtsäure, O-Acetyl-3-brom-5-nitro-cumarinsäure**  $C_{11}H_9O_4NBr = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Nadeln. F: 186° (Zers.) (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

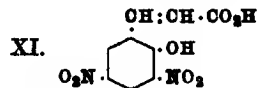
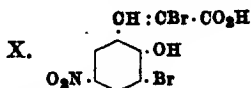
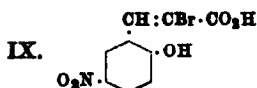
**3-Brom-5-nitro-cumarinsäure-methylester**  $C_{10}H_8O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 212° (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**3-Brom-5-nitro-cumarinsäure-äthylester**  $C_{11}H_{10}O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle. F: 184° (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). Schwer löslich in Alkali.

**cis-α-Brom-5-nitro-2-oxy-zimtsäure, α-Brom-5-nitro-cumarinsäure**  $C_9H_6O_2NBr$ , Formel IX auf S. 178. *B.* Durch Schütteln von 3-Brom-6-nitro-cumarin (Syst. Nr. 2464) mit 10%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (DEY, ROW, *Soc.* 125, 3379). — Krystalle. F: 197—198°. — Wird beim Schmelzen, beim Umkrystallisieren oder beim Aufbewahren bei 30° in 3-Brom-6-nitro-cumarin zurückverwandelt. —  $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}$ . Orangegelb. Im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Wird beim Trocknen im Exsikkator am Licht fast farblos. Liefert beim Schütteln mit Äthyljodid in wasserfreiem Äther 5-Nitro-cumarinsäure-äthylester (Syst. Nr. 2577). Frisch dargestelltes Silber-salz liefert beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure 3-Brom-6-nitro-cumarin; das im Exsikkator getrocknete Salz gibt bei gleicher Behandlung 5-Nitro-cumarinsäure.

**cis-3.α-Dibrom-5-nitro-2-oxy-zimtsäure, 3.α-Dibrom-5-nitro-cumarinsäure**  $C_9H_4O_2NBr_2$ , Formel X auf S. 178. *B.* Durch Schütteln von 3.8-Dibrom-6-nitro-cumarin (Syst. Nr. 2464) mit 10%iger Natronlauge (DEY, ROW, *Soc.* 125, 3381). — Cremefarbene Krystalle. F: 196—197° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren oder beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur wieder in 3.8-Dibrom-6-nitro-cumarin über. —  $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Orangerot. Liefert beim Schütteln mit Äthyljodid in wasserfreiem Äther 7-Brom-5-nitro-cumarinsäure-äthylester (Syst. Nr. 2577). Frisch

dargestelltes Silbersalz gibt beim Behandeln mit verd. Salpetersäure bei 0° die freie Säure und etwas 3.8-Dibrom-6-nitro-cumarin. Beim Erwärmen mit Wasser oder Aufbewahren im Exsikkator bildet sich hauptsächlich 7-brom-5-nitro-cumarilsäures Silber.



cis - 3.5 - Dinitro - 2 - oxy - zimtsäure, 3.5 - Dinitro - cumarinsäure  $C_8H_6O_7N_2$ , Formel XI (E I 128). F: 155° (Zers.) (DEY, ROW, *Soc.* 126, 561).

2.  $\beta$  - [3 - Oxy - phenyl] - acrylsäure, 3 - Oxy - zimtsäure  $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Feste Form, m-Cumarsäure (H 294; E I 128). Zur Darstellung aus 3-Nitrozimtsäure vgl. INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 128, 1501. — Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* 94, 416. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 590.

3-Methoxy-zimtsäure, O-Methyl-m-cumarsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 295; E I 128). B. Beim Behandeln einer Lösung von 3-Oxy-zimtsäure in 2n-Sodalösung mit Dimethylsulfat, zuletzt in der Siedehitze (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 128, 1502). Beim Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Malonsäure in Pyridin und wenig Piperidin (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 374; CHAKRAVARTI, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 1927, 2269; SLOTTA, HELLER, *B.* 68, 3038). Die Bildung aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Malonsäure in Pyridin führt zu einer besseren Ausbeute als die Perkinische Synthese mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* 1928, 603). — F: 117—118° (HELFFER, *Helv.* 7, 947; BR., HO.), 125° (RODIONOW, FEDOROWA, *Ar.* 1928, 120). — Kinetik der Reaktion mit Brom und Bromchlorid bei 0° in Chloroform: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel 3-Methoxy-hydrozimtsäure (BR., HO.).

3 - Carbomethoxyoxy - zimtsäure, Carbomethoxy - m - cumarsäure  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 3-Oxy-zimtsäure mit Chlorameisensäure-äthylester in alkal. Lösung (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 449; *C.* 1929 II, 1916). — Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Benzol). F: 151—152°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Methoxy-zimtsäure-methylester, O-Methyl-m-cumarsäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 295; E I 128). Kinetik der Reaktion mit Brom und Bromchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959.

3-Oxy-zimtsäure-äthylester, m-Cumarsäure-äthylester  $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Chloroform und Benzol). F: 70—71° (LEY, *Ph. Ch.* 94, 439). Absorptionsspektrum einiger Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat: LEY, *Ph. Ch.* 94, 420.

3-Carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbomethoxy-m-cumarsäure-chlorid  $C_{11}H_{10}O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 449; *C.* 1929 II, 1916). — Nadeln. F: 68—70°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

6-Brom-3-methoxy-zimtsäure, O-Methyl-6-brom-m-cumarsäure  $C_{10}H_8O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (E I 129). B. Durch Behandeln von 6-Brom-3-methoxy-benzaldehyd mit Malonsäure in Pyridin (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* 1928, 603). Aus 6-Brom-3-methoxy-benzylidenmalonsäure beim Erhitzen auf 180° (D., D., *Soc.* 1928, 604). — Wird durch Brom teils im Kern, teils in der Seitenkette bromiert.

4.6-Dibrom-3-methoxy-zimtsäure, O-Methyl-4.6-dibrom-m-cumarsäure  $C_{10}H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus 4.6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd und Malonsäure in Pyridin (H. DAVIES, W. DAVIES, *Soc.* 1928, 604). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 3-Methoxy-zimtsäure mit 2 Mol Brom auf dem Wasserbad (D., D.). — Prismen (aus Eisessig). F: 234°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 4.6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure.

3.  $\beta$  - [4 - Oxy - phenyl] - acrylsäure, 4 - Oxy - zimtsäure  $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

a) Höhererschmelzende Form, trans - 4 - Oxy - zimtsäure, p - Cumarsäure  $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 297; E I 129). V. In gebundener Form im Farbstoff der amerikanischen Ives-Weintraube (*Vitis Labrusca*) (SHRINER, ANDERSON, *J. biol. Chem.* 80, 748). Im Lavendelextraktöl (VOLMAR, THEURKAUF, *J. pharm. Chim.* [8] 10, 201; *C.* 1929 II, 3190). —



**B.** Durch 12-tägige Einw. von *Bacillus proteus vulgaris* auf l-Tyrosin in Ringerscher Lösung (HIRAI, *Bio. Z.* 114, 76). Zur Bildung aus verschiedenen Sorten Xanthorrhoea-Harz vgl. RENNE, *Mitab.*, *Soc.* 117, 340. — Absorptionsspektrum einiger Lösungen in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* 94, 416. — Reduziert entgegen der Angabe von HLASIWETZ (*A.* 186, 33) ammoniakalische Silbernitrat-Lösung bei längerem Kochen (KARRER, WIDMER, *Helv.* 10, 71). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 590. —  $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$ . Gelbliche, hornartige Masse (VORLÄNDER, *B.* 58, 136, 137).

**4-Methoxy-zimtsäure, O-Methyl-p-cumarsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 298; E I 129). **V.** Im äther. Öl von *Amphilophis odorata* A. Cam. (*Andropogon odoratus* Lisb.) (VAN ERDE, *Pharm. Weekb.* 61, 1188; *C.* 1924 II, 2796). In gebundenem Zustand im äther. Wurzelöl von *Curcuma aromatica* Salisb. (RAO, SHINTRE, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 9, 144; *C.* 1927 I, 654). — **B.** Zur Bildung aus Anisaldehyd und Essigsäureäthylester (H 298) vgl. SCHMELER, FRIESE, *A.* 445, 158. Neben 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) und 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure beim Erhitzen von hydrozimsäurem Natrium mit Anisaldehyd in Acetanhydrid auf 152° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 121, 2387). Durch Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimsäure mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder in Eisessig (VAN DUIN, *R.* 45, 347). Neben viel  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimsäure mit Wasser (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 193; *C.* 1926 I, 71). Beim Erhitzen von Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure mit Zinkspänen in absol. Alkohol (H., SU., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 216; *C.* 1926 I, 72). — *Darst.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin in Pyridin auf 100°, zuletzt auf Siedetemperatur (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1977; DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300; *C.* 1925 II, 1853; BORSCHKE, WALTER, *B.* 60, 2112; BOR., BODENSTEIN, *B.* 62, 2520 Anm.; INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1929, 449; CALLOW, *Mitab.*, *Soc.* 1929, 1448).

Schmilzt zur enantiotropen kristallin-flüssigen Phase bei 171° (korr.) (WALTER, *B.* 58, 2305), 172° (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300), 173° (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1978), 173—173,5° (korr.) (v. DUIN) zur amorphen Flüssigkeit bei 186° (korr.) (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8 [1925, 198], 187° (korr.) (W.). Eigenschaften der flüssigen Krystalle: FRIEDEL, *Ann. Physique* [9] 18, 457. Zähigkeit der kristallin- und amorph-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 215. Mischschmelzpunkte der kristallin-flüssigen Gemische mit verschiedenen Säuren: W., *B.* 58, 2305, 2308. Fluorescenz bei Ultraviolett-Bestrahlung: VORL., DAHN, *B.* 62, 548. — Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit einer mit Chlor gesättigten Sodaaflösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser im Rohr auf 160°  $\beta$ -Chlor-4-methoxy-styrol (SPATE, SOBEL, *M.* 41, 82; vgl. BORSCHKE, HEIMBÜRGER, *B.* 48 [1915], 456). — Salze: FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 958; *C.* 1929 I, 241.

**4-Äthoxy-zimtsäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 170—180° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° zu einer enantiotropen kristallinischen Flüssigkeit mit Klärungspunkt 196°. — Geht beim Bestrahlen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit ultraviolettem Licht in Allo-4-äthoxy-zimtsäure über.

**4-Propyloxy-zimtsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 166° zu einer enantiotropen kristallinischen Flüssigkeit mit Klärungspunkt 182°. — Geht beim Bestrahlen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit ultraviolettem Licht in Allo-4-propyloxy-zimtsäure über.

**4-Butyloxy-zimtsäure**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Analog den vorangehenden Verbindungen bei 200—210° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 154° zu einer kristallinischen Flüssigkeit mit Klärungspunkt 185° bis 186°. — Geht beim Bestrahlen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit ultraviolettem Licht in Allo-4-butyloxy-zimtsäure über.

**4-Isobutyloxy-zimtsäure**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Analog den vorangehenden Verbindungen bei 200—210° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2329). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159°.

**4-Cetyloxy-zimtsäure**  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{14} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Analog der folgenden Verbindung (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2329). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° bis 202° (Zers.).

**4-Benzoyloxy-zimtsäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Durch Erhitzen von 4-Oxy-zimtsäure-methylester mit Benzylbromid in alkoh. Kalilauge und Verseifen des erhaltenen Methylesters (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2329). — Nadeln. F: 199°.

**4-[4-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Durch erschöpfende Methylierung von  $\beta$ -[4-(4-Oxy-phenoxy)-phenyl]-alanin (Desjodothyroxin) (Syst. Nr. 1911) mit Dimethylsulfat und Kalilauge und nachfolgendes Kochen mit

2n-Kalilauge (HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 307). Durch 18-stdg. Erhitzen von 4-[4-Methoxyphenoxy]-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 150° (H.). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder 50%iger Essigsäure). F: 175,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Kaliumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

4-Acetoxy-zimtsäure, Acetyl-p-cumarsäure  $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 298). Zur Darstellung nach ZINCKE, LEISSE (*A.* 322, 224) (H 297) vgl. OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 24; *C.* 1927 I, 2068. — Krystalle (aus Alkohol). F: 205,5—206°.

4-Carbäthoxyoxy-zimtsäure, Carbäthoxy-p-cumarsäure  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Carbäthoxyoxy-benzaldehyd mit Malonsäure in Pyridin + Piperidin (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 117; *C.* 1929 I, 244). — Krystalle. F: 183°.

4-Oxy-zimtsäure-methylester, p-Cumarsäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 299; E I 129). *B.* Neben Cumarin beim Kochen eines Gemisches aus Phenol, Maleinsäure und Dimethylsulfat (PONNDORF, E. R. P. 362752; *C.* 1923 II, 480; *Frdl.* 14, 548). — F: 139° (LEY, *Ph. Ch.* 94, 439). Absorptionsspektrum einiger Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* 94, 419. — Natriumsalz  $NaC_{10}H_9O_3$ . Orangegelb (VORLÄNDER, *B.* 58, 136).

4-Äthoxy-zimtsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Äthoxy-zimtsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326). — F: 68—69°.

4-Propyloxy-zimtsäure-methylester  $C_{14}H_{18}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 65° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327).

4-Butyloxy-zimtsäure-methylester  $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 77° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328).

4-Allyloxy-zimtsäure-methylester  $C_{15}H_{18}O_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von p-Cumarsäure-methylester mit Allylbromid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Aceton (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1853). — Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 65,5°. — Liefert beim Erhitzen auf 230—245° 4-Oxy-3-allyl-zimtsäure-methylester.

4-Benzoyloxy-zimtsäure-methylester  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-zimtsäure-methylester mit Benzylbromid in alkoh. Kalilauge (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2329).

4-Methoxy-zimtsäure-äthylester, O-Methyl-p-cumarsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 299). *V.* Im Rhizom von Kaempferia Galanga L. (HARIBARAN, SUDBOROUGH, *J. Indian Inst. Sci.* [A] 8, 192; *C.* 1926 I, 70; FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 958; *C.* 1929 I, 241). Im Sannaöl (aus Hedychium spicatum Sm.) (NAKAO, SHIBUYE, *C.* 1925 I, 974). — *B.* Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure-äthylester beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder Eisessig (VAN DUIN, *R.* 45, 347) oder (neben anderen Produkten) beim Kochen mit alkoh. Dimethylanilin-Lösung (H., SU.). — Prismen (aus Petroläther). F: 49° bis 49,5° (v. D.), 50° (N., SK.).  $Kp_{15}$ : 186,5—187° (korr.) (v. D.). Polarisationsoptisches Verhalten der Krystalle: VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* 129, 458. — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff im zerstreuten Tageslicht bei 4°: H., SU. Geschwindigkeit der Verseifung in wäBrig-alkoholischer Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 114; vgl. *Ar.* 1929, 544. Liefert bei 14-tägiger Einw. auf Malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung 2-[4-Methoxyphenyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (Syst. Nr. 1183) (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660).

4-Äthoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{14}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 36° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326).

4-Propyloxy-zimtsäure-äthylester  $C_{16}H_{22}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 37° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327).

4-Butyloxy-zimtsäure-äthylester  $C_{18}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 38° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328).

4-Methoxy-zimtsäure-butylester  $C_{16}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . F: 23°;  $Kp_{15}$ : 209°;  $Kp_2$ : 180—183°;  $Kp_{0,5}$ : 160°;  $Kp_{0,1-0,2}$ : 140°;  $D_4^{20}$ : 1,027 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viskosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13, 29; *Phys. Z.* 25, 572; *C.* 1925 I, 617.

4-Methoxy-zimtsäure-phenylester  $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen von 4-Methoxy-zimtsäure mit Phenol in Gegenwart von Phosphortrichlorid in Toluol (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 958; *C.* 1929 I, 241). — Krystalle (aus Aceton). F: 76—77°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Methoxy-zimtsäure-p-tolylolester**  $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Monotrop kristallin-flüssig; geht bei 98° aus der kristallin-flüssigen in die amorph-flüssige Phase, bei 106° aus der kristallin-festen in die amorph-flüssige Phase über (WALTER, B. 58, 2304). Mischschmelzpunkt kristallin-flüssiger Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure-[4-äthoxyphenylester]: W.

**4-Methoxy-zimtsäure-carvacrylolester**  $C_{20}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Analog dem 4-Methoxy-zimtsäure-phenylester (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 959; C. 1929 I, 242). — Krystalle (aus Äther). F: 78—79°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Methoxy-zimtsäure-thymylester**  $C_{20}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Analog dem 4-Methoxy-zimtsäure-phenylester (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 959; C. 1929 I, 241). — Nadeln (aus 95 %igem Alkohol). F: 58—59°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Methoxy-zimtsäure-β-naphthylester**  $C_{20}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Analog 4-Methoxy-zimtsäure-phenylester (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 959; C. 1929 I, 241). — Krystalle (aus Aceton + Alkohol oder aus Benzol). F: 130—131°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Methoxy-zimtsäure-[4-methoxy-phenylester]**  $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Schmilzt bei 119° zu einer kristallinischen Flüssigkeit mit Klärungspunkt 136° (WALTER, B. 58, 2304). Mischschmelzpunkte kristallin-flüssiger Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure-[4-äthoxy-phenylester]: W.

**4-Methoxy-zimtsäure-[4-äthoxy-phenylester]**  $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Schmilzt bei 133° zu einer kristallinischen Flüssigkeit mit Klärungspunkt 147° (WALTER, B. 58, 2304). Mischschmelzpunkte kristallin-flüssiger Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure-p-tolylolester und 4-Methoxy-zimtsäure-[4-methoxy-phenylester]: W.

**4-Methoxy-zimtsäure-eugenylester, Eugenol-[4-methoxy-cinnamat]**  $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Analog 4-Methoxy-zimtsäure-phenylester (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 960; C. 1929 I, 242). — Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 112—113°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Methoxy-zimtsäure-phenacylolester**  $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz der 4-Methoxy-zimtsäure und ω-Brom-acetophenon durch Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 960; C. 1929 I, 242). — Krystalle (aus Aceton). F: 136°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

**Oxim**  $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . Krystalle (aus 95 %igem Alkohol). F: 116—117° (FOOTE, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 961; C. 1929 I, 242).

**[4-Acetoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-zimtsäure]**  $C_{20}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 24; C. 1927 I, 2068). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.).

**Methylester**  $C_{21}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Diazomethan in Äther (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 25; C. 1927 I, 2068). Durch Umsetzen von 4-Oxy-zimtsäure mit 4-Acetoxy-cinnamoylchlorid in Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Diazomethan (O.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°.

**[4-Acetoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-cinnamoyl]-[4-oxy-zimtsäure]**  $C_{25}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot [O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO]_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 24; C. 1927 I, 2068). — Graues amorphes Pulver (aus Nitrobenzol). F: 231° (Zers.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

**Methylester**  $C_{26}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot [O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO]_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Diazomethan in Äther (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 25; C. 1927 I, 2068). — F: ca. 200°.

**[4-Methoxy-zimtsäure]-anhydrid**  $C_{20}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO)_2O$ . B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-zimtsäure mit siedendem Acetanhydrid oder mit 4-Methoxy-cinnamoylchlorid und Pyridin in Chloroform (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1978). — Prismen (aus Essigester). F: 119—120°.

**4-Methoxy-cinnamoylchlorid, O-Methyl-p-cumarsäure-chlorid**  $C_{16}H_{12}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$  (H. 299). B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-zimtsäure mit Thionylchlorid (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1978; BORSCH, WALTER, B. 60, 2112). —  $Kp_{12}$ : 182° (BOR., BODENSTEIN, B. 62, 2520 Anm.).

**4-Acetoxy-cinnamoylchlorid, Acetyl-p-cumarsäure-chlorid**  $C_{11}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . *B.* Aus 4-Acetoxy-zimtsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 25; *C.* 1927 I, 2068). — Krystalle (aus Benzol). F: 118—119°.

**4-Carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbomethoxy-p-cumarsäure-chlorid**  $C_{11}H_9O_4Cl = CH_2 \cdot O_1C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$  (E I 130). Liefert bei tropfenweiser Einwirkung auf Phloroglucin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unterhalb 16° und 2-tägigem Aufbewahren unterhalb 20° 5.7-Dioxy-4'-carbomethoxyoxy-flavanon (Syst. Nr. 2556) und 2'.4'.6'-Trioxy-4-carbomethoxyoxy-chalkon (E II 8, 548) (K. W. ROSENMUND, M. ROSENMUND, *B.* 61, 2611).

**4-Carbäthoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbäthoxy-p-cumarsäure-chlorid**  $C_{12}H_{11}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Liefert bei der Einw. auf Phloroglucin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5.7.4'-Trioxy-flavanon (Naringenin) (Syst. Nr. 2556), geringe Mengen 2.4.6-Trioxy-1.3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-benzol (?) (gelbe Nadeln aus Eisessig, F: 267—268°) und wenig einer bei 177° schmelzenden Verbindung (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 117; 49, 7; *C.* 1929 I, 244, 1942).

**4-Oxy-zimtsäure-amid, p-Cumarsäure-amid**  $C_9H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 130). *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-p-cumarsäurechlorid mit Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 185; *C.* 1928 I, 1030). — F: 190—191°. — Hydrochlorid  $C_9H_9O_2N + HCl$ . Gelbe Prismen. F: 202° (Zers.). — Verbindung mit Ammoniak. Grünlichgelbe Tafeln. Entfärbt sich bei 120° und schmilzt bei 188°. Sehr unbeständig.

**4-Äthoxy-zimtsäure-amid**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Äthoxy-zimtsäure oder Allo-4-äthoxy-zimtsäure durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Thionylchlorid in Benzol und mit konz. Ammoniak (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326, 2327). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°.

**4-Propyloxy-zimtsäure-amid**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 188—189° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327).

**4-Butyloxy-zimtsäure-amid**  $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 184° (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328).

**4-Methoxy-zimtsäure-nitril, O-Methyl-p-cumarsäure-nitril**  $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$  (E I 131). *B.* Analog O-Methyl-cumarsäure-nitril (S. 175) (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1603). — Hydrochlorid  $C_{10}H_9ON + 2HCl$ . Orangegelb.

b) **Niedrigerschmelzende Form, cis-4-Oxy-zimtsäure, Allo-4-oxy-zimtsäure**  $C_9H_9O_3 =$

$$\begin{array}{c} HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ | \\ HO_2C \cdot \overset{\parallel}{C} \end{array}$$

**Allo-4-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_{11}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (E I 131). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des erhaltenen Säurechlorids mit konz. Ammoniak Allo-4-methoxy-zimtsäure-amid (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326).

**Allo-4-äthoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{13}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine wäbr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Äthoxy-zimtsäure (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86°. In den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als 4-Äthoxy-zimtsäure. — Geht beim Bestrahlen mit Sonnenlicht in Benzol in Gegenwart von wenig Brom wieder in 4-Äthoxy-zimtsäure über. Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Thionylchlorid in Benzol und mit konz. Ammoniak 4-Äthoxy-zimtsäure-amid; beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Äther und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit konz. Ammoniak entsteht Allo-4-äthoxy-zimtsäure-amid.

**Allo-4-propyloxy-zimtsäure**  $C_{12}H_{15}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Propyloxy-zimtsäure analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—91°. — Geht beim Bestrahlen mit Sonnenlicht in Benzol in Gegenwart von wenig Brom wieder in 4-Propyloxy-zimtsäure über. Das mit Phosphorpentachlorid in Äther dargestellte Chlorid liefert beim Eintragen in konz. Ammoniak Allo-4-propyloxy-zimtsäure-amid.

**Allo-4-butyloxy-zimtsäure**  $C_{13}H_{17}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Butyloxy-zimtsäure analog den vorangehenden Verbindungen (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74°. — Geht beim Bestrahlen mit Sonnenlicht in Benzol in Gegenwart von wenig Brom wieder in 4-Butyloxy-zimtsäure über. Das mit Phosphorpentachlorid in Äther dargestellte Chlorid liefert beim Eintragen in konz. Ammoniak Allo-4-butyloxy-zimtsäure-amid.

**Allo-4-methoxy-zimtsäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 131). *B.* s. o. bei Allo-4-methoxy-zimtsäure (vgl. STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2326).

**Allo-4-äthoxy-zimtsäure-amid**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Allo-4-äthoxy-zimtsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und mit konz. Ammoniak (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2327). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 118°.

**Allo-4-propyloxy-zimtsäure-amid**  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328). — *F.*: 115°.

**Allo-4-n-butyloxy-zimtsäure-amid**  $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STOERMER, WODARG, *B.* 61, 2328). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 110°.

c) **Substitutionsprodukte der 4-Oxy-zimtsäuren**  $C_9H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäuren  $C_{10}H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ ) *trans*- $\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure,  $\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure. *B.* Neben etwas weniger Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure und geringen Mengen 4-Methoxy-acetophenon bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure (*D.*: 1,78—1,80) auf 4-Methoxy-phenylpropionsäure bei 0° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 207, 210; *C.* 1926 I, 71). — Gelbe Prismen (aus Aceton). *F.*: 139—140° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; in Aceton schwerer löslich als Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure. — Bei 0° unverändert löslich in Sodälösung; beim Aufbewahren dieser Lösung bei 25° entsteht 4-Methoxy-phenylacetylen. Das Bariumsalz wird in wäBr. Lösung in gleicher Weise gespalten. *trans*- $\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-styrol.

$\beta$ ) *cis*- $\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure, Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure. *B.* s. o. bei der *trans*-Form. Entsteht ferner neben  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° und wenig 4-Methoxy-acetophenon beim Behandeln von 4-Methoxy-phenylpropionsäure mit Bromwasserstoff in Benzol bei 25° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 207, 211; *C.* 1926 I, 71). — Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 146° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; in Aceton leichter löslich als die *trans*-Form. — Wird durch Sodälösung bei ca. 25° kaum verändert. Die Lösung des Bariumsalzes bleibt beim Aufbewahren im Dunkeln unverändert, im Sonnenlicht erfolgt Umwandlung in das Bariumsalz der *trans*-Form, das sich in der angegebenen Weise (s. o.) zersetzt. Reagiert mit Brom in Chloroform wie die *trans*-Form (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkspänen in absol. Alkohol 4-Methoxy-zimtsäure (S. 179). — Bariumsalz. Löslich in Wasser.

$\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure  $C_{10}H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ ) Bei 188° schmelzende Form. Zur Konfiguration vgl. HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 189; *C.* 1926 I, 71. *B.* Durch Veresterung von  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 155° (s. u.) und nachfolgende Verseifung mit starker methylalkoholischer Kalilauge (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460). Aus  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 103° (S. 184) beim Aufbewahren im Sonnenlicht sowie beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder mit 88%iger Schwefelsäure (H., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 202; *C.* 1926 I, 71). Neben  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 103° beim Behandeln von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure-methyl- oder -äthylester mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Dimethylanilin-Lösung (H., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 194, 197; *C.* 1926 I, 70; R.). Neben Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure (s. o.) und geringen Mengen 4-Methoxy-acetophenon bei der Einw. von Bromwasserstoff auf 4-Methoxy-phenylpropionsäure in Benzol bei 25° (H., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 215). Durch Oxydation von Anisyliden-brombenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd (R., *Am. Soc.* 48, 2459). — Nadeln (aus Methanol oder 80%igem Alkohol). *F.*: 184—185° (korr.) (H., S.), 188° (R.). Löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform (R.). — Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Bromdampf 2. $\alpha$ - $\beta$ -Tetrabrom-4-methoxy-hydrozimtsäure; beim Behandeln der freien Säure mit Brom tritt Verharzung ein (H., S.). Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff mit 0,1 n-Natronlauge bei 73°: H., S. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 4-Methoxy-phenylpropionsäure (H., S.). Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0—25°: H., S. — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser (H., S.).

$\beta$ ) Bei 155° schmelzende Form. *B.* In geringer Menge neben  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol beim Kochen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure mit Kaliumacetat in Alkohol (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: ca. 155°. — Liefert beim Verestern und Wiederverseifen  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° (s. o.).

$\gamma$ ) Bei 123° schmelzende Form. *B.* Aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure bei der Einw. von 3,5 n-alkoh. Kalilauge bei —5° oder von alkoh. Dimethylamin-Lösung bei Zimmertemperatur, neben größeren Mengen  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 199; *C.* 1926 I, 71). — Hexagonale Prismen (aus Benzol). Krystallisiert

aus verd. Alkohol mit 0,5 H<sub>2</sub>O in Form von monoklinen Prismen. F: 123° (korr.). — Liefert mit Brom in Chloroform bei 25°  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-4-methoxy-hydrozimtsäure. Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff mit 0,1 n-Natronlauge bei 73°: H., S. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 4-Methoxy-phenylpropionsäure. — Bariumsals. Löslich.

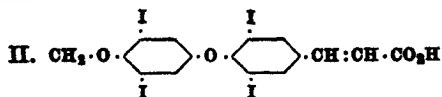
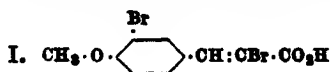
d) Bei 103° schmelzende Form, Allo- $\alpha$ -brom-4-methoxy-zimtsäure. B. Neben überwiegenden Mengen  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° (S. 183) beim Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimtsäure-methylester mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Dimethylanilin-Lösung (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 194; C. 1926 I, 71). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 102—103° (korr.). — Liefert im Sonnenlicht sowie beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder mit 88%iger Schwefelsäure  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188°. Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff durch 0,1 n-Natronlauge bei 73°: H., S. Gibt bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Methoxy-phenylpropionsäure. Einw. von 95%iger Schwefelsäure bei 20—25°: H., S. — Bariumsals. Löslich in Wasser (H., S.).

Methylester der bei 188° schmelzenden  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° und kalter methylalkoholischer Salzsäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460). — Nadeln (aus Methanol). F: 55°. — Liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° zurück.

Äthylester der bei 123° schmelzenden  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure  $C_{13}H_{13}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl. — Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bromwasserstoff-Entwicklung (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 194; C. 1926 I, 71).

3. $\alpha$ -Dibrom-4-methoxy-zimtsäure  $C_{10}H_9O_4Br_2$ , Formel I. B. Durch Oxydation von [3-Brom-anisyliden]-brombrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2461). Durch Verseifung des Methylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (R.). — F: 181°.

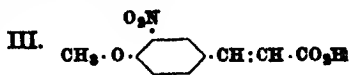
Methylester  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3. $\alpha,\beta$ -Tribrom-4-methoxy-hydrozimtsäure und kalter methylalkoholischer Salzsäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2461). — Kristalle (aus Methanol). F: 91°.



3.5-Dijod-4-[3.5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-zimtsäure  $C_{15}H_{10}O_4I_4$ , Formel II. B. Durch erschöpfende Methylierung von Thyroxin mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methanol und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (HARRINGTON, BABCOCK, *Biochem. J.* 21, 173). — Nadeln (aus Eisessig). Spaltet bei 286° Jod ab und schmilzt unerschaff oberhalb 290°. Schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Kochen des Kaliumsalzes mit Permanganat-Lösung 3.5-Dijod-4-[3.5-dijod-4-methoxy-phenoxy]-benzaldehyd.

3-Nitro-4-methoxy-zimtsäure  $C_{10}H_9O_4N$ , Formel III

(E I 132; vgl. H 299). F: 248—249° (MAUTNER, *J. pr.* [2] 104, 134). — Liefert beim Erwärmen mit Eisen(II)-sulfat in wäBr. Ammoniak 3-Amino-4-methoxy-zimtsäure.



4.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-acrylsäure,  $\beta$ -Oxy-zimtsäure  $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit Benzoylessigsäure  $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. Nr. 1290).

$\beta$ -Äthoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$  (H 300; E I 132). F: 163° bis 164° (STORMER, KROHNER, *B.* 58, 1299). Zur Lichtabsorption in alkoh. Lösung und in Natrium-äthylat-Lösung vgl. LEY, *Ph. Ch.* 94, 441. — Zersetzt sich beim Bestrahlen einer Lösung in Benzol mit ultraviolettem Licht (St., K.).

$\beta$ -Phenoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$  (H 300; E I 132). F: 144° (STORMER, KROHNER, *B.* 58, 1299). — Bei der Bestrahlung einer Lösung in Benzol oder einer wäBr. Lösung des Natriumsalzes mit ultraviolettem Licht entsteht  $\alpha$ -Phenoxy-styrol.

$\beta$ -[2-Chlor-phenoxy]-zimtsäure  $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_6H_4Cl) : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters (S. 185) mit siedender alkoholischer Kalilauge (RUHMANN, *B.* 54, 920). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 160° nach vorheriger allmählicher Zersetzung. — Gibt bei der Vakuumdestillation  $\alpha$ -[2-Chlor-phenoxy]-styrol. Bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol erhält man 8-Chlor-flavon (Syst. Nr. 2468).

$\beta$ -[4-Chlor-phenoxy]-zimtsäure  $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_6H_4Cl) : CH \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUHMANN, *B.* 54, 921). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 128° und zersetzt sich unter Schäumen bei 136°. Leicht löslich in Alkohol.

**β-[4-Chlor-3-methyl-phenoxy]-zimtsäure**  $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUHEMANN, *B.* 54, 923). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 140°; F: 155° (Zers.). — Bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Pospentaoxid und Aluminiumchlorid in Benzol erhält man wahrscheinlich ein Gemisch aus 6-Chlor-5-methyl-flavon und 6-Chlor-7-methyl-flavon (Syst. Nr. 2468).

**β-[Naphthyl-(1)-oxy]-zimtsäure**  $C_{19}H_{15}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_{10}H_7) : CH \cdot CO_2H$  (H 301). Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit  $PCl_5$  und Aluminiumchlorid in Benzol 7.8-Benzo-flavon (E I 17, 216) (RUHEMANN, *B.* 47 [1914], 120).

**β-[5-Methoxy-3-methyl-phenoxy]-zimtsäure**  $C_{17}H_{15}O_4 = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3] : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender alkoholischer Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 54, 915). — Prismen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 122°; F: 140° (Zers.). — Bei aufeinanderfolgendem Behandeln der Lösung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol erhält man 5 (oder 7)-Methoxy-7 (oder 5)-methyl-flavon (Syst. Nr. 2515).

**β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 301; E I 133).  $Kp_{20}$ : 175—176° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1299). Absorptionsspektrum einiger Lösungen in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* 94, 426, 441. — Verharzt bei Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung in Benzol oder einer wäsr. Lösung des Natriumsalzes (St., Kl.). Liefert beim Behandeln mit N-Brom-acetamid in Äther unter Eiskühlung α-Brom-β-äthoxy-zimtsäure-äthylester (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* 54, 479).

**β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 302; E I 133). Bei Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung in Benzol und nachfolgender Verseifung konnte eine kleine Menge einer bei ca. 120° schmelzenden Säure nachgewiesen werden (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1299).

**β-[2-Chlor-phenoxy]-zimtsäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_6H_4Cl) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Phenylpropionsäure-äthylester mit 2-Chlor-phenolnatrium und 2-Chlor-phenol (RUHEMANN, *B.* 54, 919). — Dickflüssiges, langsam erstarrendes Öl.  $Kp_{15}$ : 218° bis 220°.

**β-[4-Chlor-phenoxy]-zimtsäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_6H_4Cl) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUHEMANN, *B.* 54, 921). — Prismen (aus Petroläther). F: 63—64°.  $Kp_{15}$ : 220—225°.

**β-[4-Chlor-3-methyl-phenoxy]-zimtsäure-äthylester**  $C_{18}H_{17}O_2Cl = C_6H_3 \cdot C(O \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUHEMANN, *B.* 54, 922). — Prismen (aus Alkohol). F: 92—93°.  $Kp_{14}$ : 231—232°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

**β-[5-Methoxy-3-methyl-phenoxy]-zimtsäure-äthylester**  $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3] : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Phenylpropionsäure-äthylester mit dem Natriumsalz des Orcinmonomethyläthers in Xylol (RUHEMANN, *B.* 54, 915). — Sehr dickflüssiges gelbes Öl.

**α-Brom-β-äthoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{15}H_{16}O_2Br = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandeln von β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester mit N-Brom-acetamid in Äther unter Eiskühlung (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* 54, 479). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{0,15}$ : 120—125°.

5. **α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure**  $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit Phenylbrenztraubensäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (Syst. Nr. 1290).

**α-Acetoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von „α.“ oder „β.“-Phenylbrenztraubensäure-äthylester mit Acetanhydrid (GAULT, WEICK, *C. r.* 178, 391; *Bl.* [4] 31, 1007). — Krystalle (aus Petroläther). F: 33,5°. — Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig, auch bei gleichzeitiger Ultraviolett-Bestrahlung, erfolgt nicht Addition, sondern Substitution.

**α-Benzoyloxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus „β.“ oder „γ.“-Phenylbrenztraubensäure-äthylester und Benzoylchlorid in Natronlauge (GAULT, WEICK, *C. r.* 178, 392; *Bl.* [4] 31, 1008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. — Verhält sich gegen Brom wie die vorangehende Verbindung.

**2-Nitro-α-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des Äthylesters mit Kaliumäthylat-Lösung (WISLIZENUS, THOMA, *A.* 436, 51) oder alkoh. Kalilauge (BLANKIN, PERKIN, *Soc.* 125, 332). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 164° bis 165° (Bl., P.); farblose Krystalle (aus Benzol), F: 160—161° (W., Th.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung + Äther entsteht 2-Nitro-benzaldehyd (Bl., P.). Liefert bei der Einw. von Eisen(II)-sulfat und Ammoniak bei 100° 2-Amino-α-methoxy-zimtsäure (Syst. Nr. 1911); bei 24-stdg. Kochen erhält man Indol-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3254) (Bl., P.). — Natriumsalz. Gelb (Bl., P.). — Kaliumsalz. Farblos (W., Th.).

**2-Nitro- $\alpha$ -äthoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters durch Kochen mit Äthyljodid in Aceton oder Benzol und Verseifen des entstandenen Öls mit methylalkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylat-Lösung (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 52). — Nadeln (aus Benzol). *F:* 146—147°.

**2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Methanol und Schwefelsäure (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 52). Neben einem bei 149° unscharf schmelzenden Produkt beim Behandeln des Kaliumsalzes des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-methylesters mit Dimethylsulfat in Wasser (W., TH.) — Nadeln (aus Ligroin). *F:* 67,5—68° (W., TH.), 67° (BLAICKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 333). Schwer löslich in Alkohol (W., TH.).

**2-Nitro- $\alpha$ -äthoxy-zimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Verestern der Säure (s. o.) mit Methanol (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 52). — Kristalle (aus Ligroin). *F:* 49—50°.

**2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Äther (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 50; vgl. BLAICKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 332) oder, neben anderen Produkten, beim Kochen mit Methyljodid in Aceton (W., TH., *A.* 486, 53). — Schuppen (aus Alkohol). *F:* 46—47° (W., TH.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Ligroin (W., TH.). — Bei Einw. von Säuren entsteht 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (W., TH.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 2-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd (W., TH.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung entsteht  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-nitro- $\alpha$ -methoxy-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. Nr. 1290) (W., TH.).

**2-Nitro- $\alpha$ -acetoxy-zimtsäure-äthylester, Acetat der Enolform des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters**  $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester beim Kochen mit Acetanhydrid (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 54). — Prismen (aus Benzol). *F:* 95—96°.

**2-Nitro- $\alpha$ -benzoyloxy-zimtsäure-äthylester, Benzoat der Enolform des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters**  $C_{16}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 53). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). *F:* 46—47°. — Entfärbt Permanganat in Aceton. Bei Einw. von Ammoniak entstehen 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-amid und Benzamid.

**$\beta$ -Brom-2-nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{12}H_{11}O_6NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-nitro- $\alpha$ -methoxy-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. Nr. 1290) mit Alkohol (WISLICENUS, THOMA, *A.* 486, 51). — Prismen (aus Ligroin). *F:* 79—80°.

**Distyrylsulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure, Dibenzyldithiodiglykolsäure**  $C_{14}H_{14}O_4S = [C_6H_4 \cdot CH : C(O_2H)]_2S$  (H 305; E I 135). Zur Bildung aus Thiodiglykolsäurediäthylester, Benzaldehyd und Natriumäthylat (E I 135) vgl. STOBBE, LJUNGBERG, FREYBERG, *B.* 59, 271. — Absorptionsspektrum in Alkohol und in Trichloressigsäure: ST., L., F., *B.* 59, 269. — Liefert bei längerem Kochen mit der 3-fachen Menge Acetylchlorid Dibenzyldithiodiglykolsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2769).

**$\alpha$ -Phenylsulfon-zimtsäurenitril**  $C_{15}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 305). Bleibt bei Einw. von Chlorwasserstoff in siedendem Methanol unverändert (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 188).

**2-Nitro- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäurenitril**  $C_{16}H_{11}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus Phenylsulfon-acetonitril und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Pyridin (TRÖGER, KÖPFEN-KASTROP, *J. pr.* [2] 104, 340). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F:* 149°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol 2-Amino-3-phenylsulfon-chinolin (Syst. Nr. 3423).

**2-Nitro- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäurenitril**  $C_{17}H_{10}O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, KÖPFEN-KASTROP, *J. pr.* [2] 104, 362). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 156°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol 2-Amino-3-[4-chlor-phenylsulfon]-chinolin.

**2-Nitro- $\alpha$ -p-tolylsulfon-zimtsäurenitril**  $C_{16}H_{11}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, KÖPFEN-KASTROP, *J. pr.* [2] 104, 354). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F:* 152°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch heiße 50%ige Schwefelsäure nicht verseift; beim Erhitzen mit Alkalilauge wird Ammoniak abgespalten. Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol 2-Amino-3-[p-tolylsulfon]-chinolin.



6.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure, Oxymethylen-phenylelessigsäure  $C_9H_8O_3 = HO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Oxymethylen-phenylelessigsäure-Äthylester  $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit Formyl-phenylelessigsäure-Äthylester  $OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Syst. Nr. 1290.

Methoxymethylen-phenylelessigsäure-Äthylester  $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Formylphenylelessiger (Syst. Nr. 1290) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge unter Kühlung mit Eiswasser, neben wenig  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure-Äthylester (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, A. 424, 220). — Prismen oder Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 54—55°. Kp<sub>15</sub>: 173—175°. — Beständig unterhalb 200°; beim Erhitzen im Rohr auf 240° entsteht  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure-Äthylester. Addiert in Chloroform 1 Mol Brom, das beim Verdunsten des Chloroforms wieder abgespalten wird. Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und einer Spur Wasser entstehen Phenylelessigsäure und Ameisensäure. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 120° geringe Mengen Phenylacetaldehyd.

Äthoxy-methylen-phenylelessigsäure-Äthylester  $C_{15}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -Formylphenylelessiger mit Diäthylsulfat in verd. Natronlauge unter Kühlung mit Eiswasser, neben wenig  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-buttersäure-Äthylester (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, A. 424, 228). — Kp<sub>15</sub>: 174—176°. — Liefert beim Erhitzen  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-buttersäure-Äthylester (Syst. Nr. 1292). Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entstehen Ameisensäure und Phenylelessigsäure.

Carbäthoxyoxymethylen-phenylelessigsäure-Äthylester  $C_{14}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Formylphenylelessigers durch Einw. von Chlorameisensäure-Äthylester in Äther (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, A. 424, 232). — Dickflüssiges Öl. Kp<sub>15</sub>: 199°.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$ .

1. 3-[4-Oxy-phenyl]-propen-(2)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-styrylessigsäure,  $\beta$ -[4-Oxy-benzyliden]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd mit propionsäurem Natrium und überschüssigem Acetanhydrid auf 140—145° und anschließendes 2-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge (ANGELETTI, G. 59, 856). — Blättchen (aus Wasser). Beginnt bei 186° sich zu zersetzen und schmilzt bei 192—193°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Ist nur im Vakuum unzersetzt destillierbar. — Calciumsalz  $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Wird bei 130° gelb und zersetzt sich bei 230°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4-Methoxy-styrylessigsäure,  $\beta$ -Anisyliden-propionsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 308). B. Entsteht beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumsuccinat und Acetanhydrid nach FRIEG, POLITIS, A. 255 [1889], 293 (H 308) nur in sehr geringer Menge (ANGELETTI, G. 59, 853). — F: 106°. — Liefert bei rascher Destillation unter gewöhnlichem Druck 1-Oxy-7-methoxy-naphthalin.

2.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzyliden-propionsäure, Styrylglykolsäure, Benzylidenmilchsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-nitro-benzyliden]-propionitril, 2-Nitro-styrylglykolsäure-nitril  $C_{10}H_9O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Aus 2-Nitro-zimtaldehyd und wasserfreier Blausäure (HELLER, J. pr. [2] 106, 15). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 79°. Leicht löslich. — In verd. Natronlauge erfolgt Rückbildung von 2-Nitro-zimtaldehyd. Verharzt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak unter Blausäurespaltung.

3. 2-[2-Oxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-crotonsäure, 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .

a) trans-Form, 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $\beta$ -Methyl-o-cumarsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CH_3$   
HC·CO<sub>2</sub>H (E I 137). F: 160° (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1285). —

Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme methylalkoholische Lösung entsteht 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester, bei längerem Einleiten 4-Methyl-cumarin.

2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender Natronlauge (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1286). Durch Erhitzen von Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure mit 35%iger Kalilauge (Str., SA.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 111—112°.

2-Propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure  $C_{15}H_{16}O_3 = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure mit Propyljodid und Natriumäthylat-Lösung

und Verseifen des entstandenen Esters mit siedender alkoholischer Kalilauge (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1287). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°.

**2-Butyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure**  $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .  
B. Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1288). — Nadeln (aus sehr verd. Methanol). F: 57°.

**2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme methylalkoholische 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-Lösung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1285). — Krystalle (aus Toluol). F: 143°.

**2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Aus 2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1286). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 43°. Kp<sub>13</sub>: 160—161°.

**2-Propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1288). — Kp<sub>20</sub>: 177°.

**2-Butyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{16}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
Öl. Kp<sub>24</sub>: 187—188° (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1289).

**2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-äthylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  
B. Aus 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure und Diäthylsulfat in verd. Kalilauge oder Sodalösung auf dem Wasserbad (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1286). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 53°.

**2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-amid**  $C_{15}H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ .  
B. Aus 2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und Eintragen des gekühlten Reaktionsgemisches in konz. Ammoniak (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1286). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 97°.

b) *cis-Form, Allo-2-oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $\beta$ -Methyl-cumarinsäure*  
 $C_{10}H_{10}O_3 = \begin{matrix} HO \cdot C_4H_7 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \\ HO_2C \cdot CH \end{matrix}$

**Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .  
Durch Verseifung des Äthylesters (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1287). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 138°. — Liefert beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge 2-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure.

**Allo-2-propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure**  $C_{13}H_{18}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .  
B. Durch Kochen von 4-Methyl-cumarin mit Propyljodid und Natriumäthylat-Lösung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1288). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°.

**Allo-2-butyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure**  $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .  
B. Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1289). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Toluol). F: 74°.

**Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Aus Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure durch Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1287). — Öl. Kp<sub>13</sub>: 148—148,5°.


**Allo-2-propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = C_3H_7 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Aus Allo-2-propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure durch wiederholtes Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1288). — Schwach riechendes Öl. Kp<sub>20</sub>: 167°.

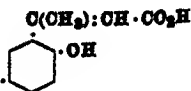
**Allo-2-butyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{16}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
Öl. Kp<sub>24</sub>: 175° (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1289).

**Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-äthylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  
B. Beim Eindampfen von 4-Methyl-cumarin mit 2 Mol wässrig-alkoholischer Kalilauge und Behandeln des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Diäthylsulfat (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1287). — Öl. Kp<sub>11</sub>: 152°.

**Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure-amid**  $C_{15}H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ .  
B. Aus Allo-2-äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und Eintragen des gekühlten Reaktionsgemisches in konz. Ammoniak (STOERMER, SANDOW, B. 53, 1287). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 118°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

c) *Substitutionsprodukt einer 2-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure.*

**5-Chlor-2-oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure, 5-Chlor- $\beta$ -methyl-o-cumarinsäure**  $C_{10}H_9O_3Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 6-Chlor-4-methyl-cumarin mit 30%iger Kalilauge (WIRTTIG, B. 57, 90). — Krystalle (aus Wasser). F: 156° (Zers.). — Geht beim Ansäuern wieder  in 6-Chlor-4-methyl-cumarin über.



4. **1-[4-Oxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -[4-Oxy-benzyliden]-propionsäure, 4-Oxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Anisyliden-propionsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 311; E I 138). B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -anisyliden-aceton mit Natriumhypochlorit-Lösung (IWAMOTO, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 54; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 16, 531; C. 1927 I, 2730). Beim Zusammenschmelzen von Anethol- $\beta$ -sulfonsäure mit Natriumformiat (QUILICO, FLEISCHNER, *R. A. L.* [6] 7, 1054). — F: 154,5—155° (I.). Mischschmelzpunkte der krystallin-flüssigen Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure und Anisäure; WALTER, B. 58, 2305, 2308.

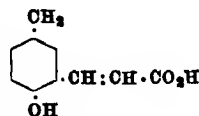
**Athylester**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 311; E I 138).  $D^{20}$ : 1,085 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei 20°: V., W.

**Butylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ .  $K_{P_{15}}$ : 196—200°;  $D^{20}$ : 1,019 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 572; C. 1925 I, 617.

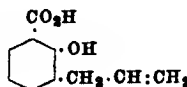
5. **1-Phenyl-propen-(1)-ol-(1)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CH_3) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzoyl-propionsäure (Syst. Nr. 1291).

$\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure-methylester (**O-Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure-methylester**)  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Benzoyl-propionsäure-methylesters und Acetylchlorid in Äther (DIECKMANN, WITTMANN, B. 55, 3345). —  $K_{P_{10}}$ : 161°. — Liefert bei der Hydrolyse mit Natriummethylat-Lösung  $\alpha$ -Benzoyl-propionsäure-methylester zurück.

6.  **$\beta$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-acrylsäure, 6-Oxy-3-methyl-zimtsäure, 5-Methyl-cumarsäure**  $C_{10}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 6-Methyl-cumarin mit Natrium-äthylat-Lösung (THOMPSON, EDEE, *Am. Soc.* 47, 2558; vgl. FITTING, EBERT, A. 226 [1884], 351). — Nadeln. F: 118° (TH., E.). — Salze: TH., E. — Natriumsalz. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 275°. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. — Silbersalz  $AgC_{10}H_9O_3$ . Färbt sich am Licht rasch schwarz. — Nickelsalz. Hellgrüne Nadeln.

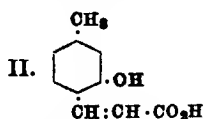
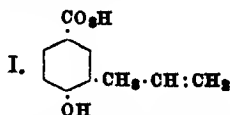


7. **2-Oxy-3-allyl-benzoesäure, 3-Allyl-salicylsäure**  $C_{10}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel (E I 139). Liefert beim Behandeln mit konzentrierter wässriger Quecksilber(II)-chlorid-Lösung 2-Chlormercuri-methyl-cumaran-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 2665) (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1847).



8. **4-Oxy-3-allyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{10}O_3$ , Formel I (E I 140). Reagiert mit Quecksilber(II)-chlorid analog der vorangehenden Verbindung (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1847).

9.  **$\beta$ -[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-4-methyl-zimtsäure, 4-Methyl-cumarsäure**  $C_{10}H_{10}O_3$ , Formel II (H 312). B. Beim Kochen von 2-Oxy-4-methyl-hydrozimtsäure- $\beta$ -sulfonsäure mit 20%iger Kalilauge (DEY, ROW, *Soc.* 125, 562). —  $AgC_{10}H_9O_3$ .



**5-Nitro-2-oxy-4-methyl-zimtsäure, 5-Nitro-4-methyl-cumarsäure**  $C_{10}H_9O_3N$ , Formel III. B. Analog der vorangehenden Verbindung (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). — Nadeln. F: 219° (Zers.). —  $AgC_{10}H_8O_3N$ . Tief orangefarben.

**5-Nitro-2-oxy-4-methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187° (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563).

**5-Nitro-2-methoxy-4-methyl-zimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Dimethylsulfat und Alkali (DEY, ROW, *Soc.* 125, 563). — Nadeln. F: 136°.

**5-Nitro-2-oxy-4-methyl-zimtsäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CH : CH : CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (Drey, Row, Soc. 125, 563).

**10.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-acrylsäure,  $\alpha$ -Oxy-4-methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

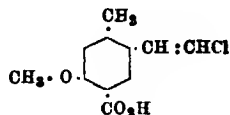
$\alpha$ -Mercapto-4-methyl-zimtsäure  $C_{10}H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Thion- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$ , Syst. Nr. 1291.

$\alpha$ -Benzylmercapto-4-methyl-zimtsäure  $C_{17}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln von  $\alpha$ -Mercapto-4-methyl-zimtsäure (Syst. Nr. 1291) mit Benzylchlorid und Alkalilauge (GENDELMAN, M. 43, 540). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 134°. Unlöslich in Wasser, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton.

**4,4'-Dimethyl-distyrylsulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{20}H_{18}O_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot S]_2$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -Mercapto-4-methyl-zimtsäure (Syst. Nr. 1291) mit alkoh. Jodlösung (GENDELMAN, M. 43, 540). — Gelbe Nadeln. F: 212°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther und Benzol, in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

**11. 6-Oxy-4-methyl-3-vinyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3)(CH : CH_2) \cdot CO_2H$ .

**6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ -chlor-vinyl]-benzoesäure,  $\beta$ -Chlor-4-methoxy-2-methyl-styrol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_{11}O_3Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Methylierung von 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta,\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure mit Dimethylsulfat und Alkalilauge ohne Kühlung (SHAH, ALMCHANDANI, J. indian chem. Soc. 8 [1931], 269; C. 1931 II, 2604). Durch Erhitzen von 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta,\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure mit 20%iger Natronlauge (SH., A.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 163°.



**6-Methoxy-4-methyl-3-trichlorvinyl-benzoesäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-4-methoxy-2-methyl-styrol-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_9O_3Cl_3 = \begin{matrix} Cl_2C : CCl \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure mit 20%iger Kalilauge (MELDRUM, ALMCHANDANI, J. indian chem. Soc. 6, 255; C. 1929 II, 874). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 185—187°.

**12. 1-Oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{10}O_3 = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) \cdot CO_2H$ .

Nitril,  $\alpha$ -Hydrindon-cyanhydrin  $C_{10}H_9ON = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Reaktion  $\alpha$ -Hydrindon + HCN =  $\alpha$ -Hydrindon-cyanhydrin in 96%igem Alkohol bei 20°: LAFWORTH, MANSKE, Soc. 1928, 2548.

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_3$ .

**1. 4-Phenyl-buten-(3)-ol-(2)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -benzyliden-buttersäure**  $C_{11}H_{13}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -benzyliden-buttersäure  $C_{11}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-zimtaldehyd mit Malonsäure und Pyridin auf 105—106° (V. AUWERS, MÜLLER, A. 484, 182). — Nicht ganz rein erhalten. Prismen (aus Toluol). F: 113° bis 114°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure  $\gamma$ -Brom-cinnamylidenessigsäure.

**2. 4-[4-Oxy-phenyl]-buten-(2)-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -[4-Oxy-benzyl]-vinylessigsäure**  $C_{11}H_{13}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-vinylessigsäure  $C_{13}H_{15}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (VORLÄNDER, GIESLER, J. pr. [2] 121, 252, 254). — Blättchen (aus Wasser). F: 57° (V., G.). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung schwach (V., DAEBN, B. 62, 549). — Lagert sich beim Kochen mit 10%iger Natronlauge in 4-Methoxy-hydrocinnamylidenessigsäure um (V., G.).

3. **4-[4-Oxy-phenyl]-buten-(1)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-hydrocinnamylidenessigsäure**  $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**4-Methoxy-hydrocinnamylidenessigsäure,  $\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-crotonsäure**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von  $\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-vinyl-essigsäure mit 10%iger Natronlauge (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 252). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Kondensation von 4-Methoxy-zimtaldehyd mit Acetaldehyd in wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unterhalb  $10^0$  und folgenden Vakuumdestillation (V., G., *J. pr.* [2] 121, 242, 245). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser + Alkohol). F:  $137-138^0$  (V., G.). Fluoresciert bei Ultraviolett-Belichtung stark (V., DAHN, *B.* 62, 549).

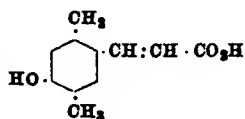
4. **1-Phenyl-buten-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -benzyl-croton-säure**  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure, Syst. Nr. 1292.

**$\beta$ -Methylmercapto- $\alpha$ -benzyl-crotonsäure-methylester**  $C_{12}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(S \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -benzyl-crotonsäure-methylester (Syst. Nr. 1292) und Diazomethan in Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 27). —  $Kp_{12}$ :  $145^0$  bis  $153^0$  (Zers.).

5.  **$\beta$ -[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-acrylsäure,**

**4-Oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure**  $C_{11}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende

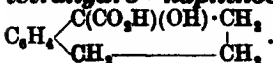
Formel. Die H 316 als 4-Oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure beschriebene Verbindung von GATTERMANN ist wahrscheinlich 4-Acetoxy-2.5-dimethyl-zimtsäure (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2377). — B. 4-Oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure entsteht beim Erhitzen von 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd mit Malonsäure in Pyridin bei Gegenwart von wenig Piperidin auf  $100^0$  (CL., H., W., *Soc.* 1929, 2376). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $223-225^0$ .



**4-Methoxy-2.5-dimethyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung; zuletzt wird zum Sieden erhitzt (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2377). — Prismen (aus Benzol). F:  $200-202^0$ . Unlöslich in Wasser.

**4-Acetoxy-2.5-dimethyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Ist wahrscheinlich die von GATTERMANN (*A.* 357, 326) (H 316) als 4-Oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure angesehene Verbindung (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2377). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F:  $168-169^0$  (CL., H., W.).

6. **1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Tetralol-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_{11}H_{12}O_3 =$



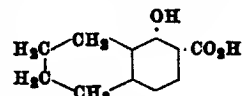
Nitrit,  $\alpha$ -Tetralon-cyanhydrin  $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(CN)(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} \right.$ . Gleichgewicht der

Reaktion  $\alpha$ -Tetralon + HCN  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -Tetralon-cyanhydrin in 96%igem Alkohol bei  $20^0$ : LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

7. **1-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Tetralol-(5)-carbonsäure-(6),**

**1.2-Tetralsalicylsäure**  $C_{11}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen eines Gemenges von Tetralol-(5) und trockenem Kaliumcarbonat mit Kohlendioxyd unter 10 Atm. Druck auf  $150-160^0$  (SCHROETER, *A.* 426, 158; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 335602; C. 1921 II, 1065; *Frdl.* 13, 331). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder schneller unter 2-3 Atm. Druck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure + Salzsäure (HÜCKEL, GOTH, *B.* 57, 1290). —

Kristalle (aus verd. Alkohol). F:  $165-166^0$  (SCH.),  $164-165^0$  (H., G.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B. & Co.). Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (SCH.; H., G.). — Liefert bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig Dekalol-(1)-carbonsäure-(2) (?) vom Schmelzpunkt  $167-168^0$  (S. 19) (H., G.). — Wirkt beim Kaninchen schon in geringer Menge stark temperaturherabsetzend (SCH., *A.* 426, 111). — Natriumsalz  $NaC_{11}H_{11}O_3 + 3H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser (SCH., *A.* 426, 159; B. & Co.). — Bariumsalz. Kristalle (B. & Co.).



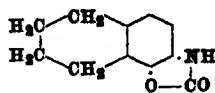
**5-Acetoxy-tetralin-carbonsäure-(6)**  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_9 \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetralol-(5)-carbonsäure-(6) und Acetanhydrid (SCHROETER, *A.* 426, 159). — Kristalle (aus Essigester). F:  $170^0$ .

**Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-methylester**  $C_{12}H_{14}O_8 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit Diazomethan (HÜCKEL, GOTZ, *B.* 57, 1290) oder durch längeres Kochen mit Methanol und konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *A.* 426, 159). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 56° (SCH.), 55—57° (H., G.). *Kp*<sub>16</sub>: 190° (SCH.).

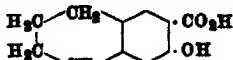
**Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-hydrazid**  $C_{11}H_{14}O_8N_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHROETER, *A.* 426, 160). — Nadeln (aus viel Alkohol). *F.*: 205°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, in der Kälte schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-isopropylidenhydrazid**  $C_{14}H_{18}O_8N_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Durch Umsetzung von Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-hydrazid mit Aceton (SCHROETER, *A.* 426, 160). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 136°.

**Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-azid**  $C_{11}H_{11}O_8N_3 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus Tetralol-(5)-carbonsäure-(6)-hydrazid beim Behandeln mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumnitrit-Lösung in Alkohol + Eisessig (SCHROETER, *A.* 426, 160). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 84°. Verpufft kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Benzol und Toluol. — Liefert beim Kochen mit Toluol 5'.6'.7'.8'-Tetrahydro-naphtho-[1'.2':4.5]-1.3-oxazolon-(2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4279).



8. **3-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)**, 2,3-Tetrasalicylsäure  $C_{11}H_{12}O_8$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Tetralol-(6)-kalium oder eines Gemenges aus Tetralol-(6) und trockenem Kaliumcarbonat mit Kohlendioxyd auf 160—170° unter 10 Atm. Druck (SCHROETER, *A.* 426, 147, 148; Tetralin-Ges., D.R.P. 357663; *C.* 1922 IV, 761; *Frdl.* 14, 465). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 182° (SCH.). Nicht unzersetzt destillierbar oder sublimierbar (SCH.). Schwer löslich in Wasser (SCH.). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefblaue Färbung (SCH.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 8-Nitro-tetralol-(7)-carbonsäure-(6) (SCH.). — Wirkt gärungshemmend (SCH., *A.* 426, 110). Setzt beim Kaninchen schon in geringer Menge die Temperatur stark herab (SCH., *A.* 426, 110). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser (SCH., *A.* 426, 148). — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser (SCH., *A.* 426, 148).



**7-Acetoxy-tetralin-carbonsäure-(6)**  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Tetralol-(7)-carbonsäure-(6) und Acetanhydrid in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHROETER, *A.* 426, 150; Tetralin-Ges., D.R.P. 357663; *C.* 1922 IV, 761; *Frdl.* 14, 465). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 142—143° (SCH.; Tetralin-Ges.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig (Tetralin-Ges.).

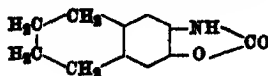
**Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-methylester**  $C_{12}H_{14}O_8 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Tetralol-(7)-carbonsäure-(6) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *A.* 426, 107, 148). Durch Kochen von Tetralol-(7)-carbonsäure-(6) mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure (Tetralin-Ges., D.R.P. 357663; *C.* 1922 IV, 761; *Frdl.* 14, 465). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 42° (SCH.). *Kp*<sub>16</sub>: 179° (SCH.); *Kp*<sub>20</sub>: 184—185° (Tetralin-Ges.). — Beim Eintragen in 2*N*-Natronlauge scheidet sich nach anfänglicher Auflösung schnell ein schwer lösliches Natriumsalz  $NaO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$  aus, das beim Erwärmen in das leicht lösliche Natriumsalz der freien Säure übergeht (SCH.).

**Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_8 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Kp*<sub>13</sub>: 179° (SCHROETER, *A.* 426, 149).

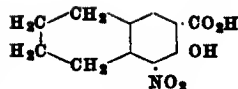
**Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-hydrazid**  $C_{11}H_{14}O_8N_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erwärmen von Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-methylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (SCHROETER, *A.* 426, 149). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 146°.

**Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-isopropylidenhydrazid**  $C_{14}H_{18}O_8N_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-hydrazid und Aceton (SCHROETER, *A.* 426, 149). — Krystalle (aus viel Alkohol). *F.*: 235°. Sehr schwer löslich.

**Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-azid**  $C_{11}H_{11}O_8N_3 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus Tetralol-(7)-carbonsäure-(6)-hydrazid beim Behandeln mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumnitrit-Lösung in Alkohol + Eisessig (SCHROETER, *A.* 426, 149). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 99° bis 100°. Verpufft kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Toluol 5'.6'.7'.8'-Tetrahydro-naphtho-[2'.3':4.5]-1.3-oxazolon-(2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4279).



4-Nitro-3-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-tetralol-(7)-carbonsäure-(6)  $C_{11}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von Tetralol-(7)-carbonsäure-(6) mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (SCHROETER, *A.* 426, 150). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder besser aus technischer Ameisensäure). F: 200—202°. — Wird in Gegenwart von Nickel unter 20 Atm. Druck bei 160—170° zu 8-Amino-tetralol-(7)-carbonsäure-(6) hydriert.

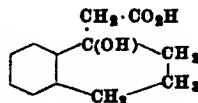


#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure,  $\alpha$ -Oxy-4-isopropyl-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit 4-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ , Syst. Nr. 1293.

4,4'-Dilso-propyl-distyryldisulfid- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonsäure  $C_{24}H_{26}O_4S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot S]_2$ . *B.* Durch Behandeln von  $\alpha$ -Mercapto-4-isopropyl-zimtsäure (Syst. Nr. 1293) mit alkoh. Jodlösung (GENDELMAN, *M.* 48, 538). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Äther.

2. 1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1), 1-Oxy-tetralin-essigsäure-(1), Tetralol-(1)-essigsäure-(1)  $C_{12}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit 40%iger alkoholischer Kalilauge, zuletzt bei 60° (SCHROETER, *B.* 58, 716). — Hellgelbes Öl, das erst in Kältemischung erstarrt. — Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren über Schwefelsäure 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) und niedrigerschmelzende sowie geringe Mengen höherschmelzende Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (E II 9, 445) (SCH., *B.* 58, 713, 716). — Silbersalz  $AgC_{12}H_{13}O_3$ . Schwer löslich. — Bleisalz. Schwer löslich.



Äthylester  $C_{14}H_{16}O_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Tetralon mit Zink und Bromessigsäureäthylester in Benzol auf 60°, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* 58, 716). —  $Kp_{0,3}$ : 145—150° (SCH.). — Liefert beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad oder bei mehrstündigem Stehenlassen mit technischer Ameisensäure die Äthylester der 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) und der niedrigerschmelzenden Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (E II 9, 445) sowie geringe Mengen des nicht näher beschriebenen Äthylesters der höherschmelzenden Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (SCH., *B.* 58, 713, 716; vgl. s. v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3672).

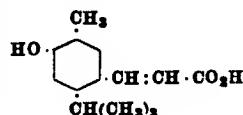
Hydrazid  $C_{12}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch längeres Erwärmen von Tetralol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung (SCHROETER, *B.* 58, 716). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 97—99°.

#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_3$ .

1. 6-Phenyl-hexen-(1)-(2)-carbonsäure-(1)  $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$ .

2-Methoxy-6-phenyl-hexen-(1)-carbonsäure-(1), Tetrahydrokawasäure  $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. BORSCHÉ, PETZSCH, *B.* 62, 369. — *B.* Durch Hydrieren von Kawasäure (S. 219) bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol (B., P., *B.* 62, 372). Bei Einw. von überschüssigem Diazomethan auf  $\gamma$ -Hydrocinnamyl-acetessigsäure-methylester in Äther und Behandeln des erhaltenen Produkts mit heißer verdünnter Natronlauge (B., P.). — Blättchen (aus Methanol). F: 109—110°. — Liefert beim Erhitzen auf 130—140° 2-Methoxy-6-phenyl-hexen-(1); beim Erwärmen mit 1 n-Schwefelsäure entsteht 1-Phenyl-hexanon-(6). Gibt bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Palladium nur langsam (nicht näher beschriebene) Hexahydrokawasäure  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2.  $\beta$ -[4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-zimtsäure  $C_{13}H_{18}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-5-methyl-2-isopropylbenzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BOGERT, GOLDSTEIN, *C.* 1929 II, 3128; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1123). — Nadeln. F: 166° bis 167° (korr.).

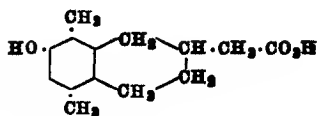


6. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{18}O_3$ .

[7-Oxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-essigsäure, *Norsantonigsäure*  $C_{14}H_{18}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei kurzem Kochen von [7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-essigsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2384). — Tafeln (aus Toluol).

F: 163—164°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

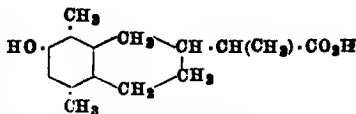


[7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-essigsäure  $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von [7-Methoxy-1-oxo-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-essigsäure (Syst. Nr. 1414) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2384). — Prismen (aus Benzin). F: 130—131°.

7. Oxy-carbonsäuren  $C_{15}H_{20}O_3$ .

$\alpha$ -[7-Oxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-propionsäure, *Santonigsäure*  $C_{15}H_{20}O_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Nomenklatur vgl. a. HUANG-MINLON, LO, CHU,

*Am. Soc.* 65 [1943], 1781; H.-M., *Am. Soc.* 70 [1948], 612 Anm. 8.

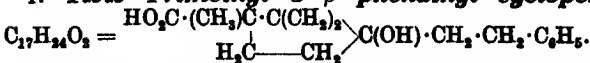


a) *d*-Santonigsäure („lävodestotropoantonige Säure“)  $C_{15}H_{20}O_3 = HO \cdot C_9H_7(CH_2)_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2H$  (H 317). B. Beim Erwärmen von Desmotropoantonin (Syst. Nr. 2511) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf dem Wasserbad (BERROLO, G. 56, 860). — Leicht löslich in verd. Alkohol und Eisessig, unlöslich in siedendem Wasser.  $[\alpha]_D^{20} = +74,1^\circ$  (Alkohol; c = 2,7). —  $Ba(C_{15}H_{19}O_2)_2$ . Schuppen.

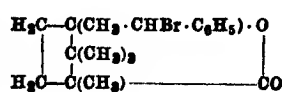
Äthylester  $C_{17}H_{24}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_2)_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 319). Krystalle (aus Benzol). F: 118° (BERROLO, G. 56, 861).  $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$  (Alkohol; c = 2,4).

b) *dl*-Santonigsäure („isosantonige Säure“)  $C_{15}H_{20}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_2)_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2H$ .

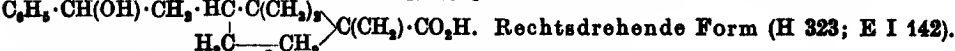
*dl*- $\alpha$ -[7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(2)]-propionsäure, *Methyläther-dl-santonigsäure*  $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_2)_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2H$  (vgl. H 321). Gemisch von Stereoisomeren. — B. Durch Reduktion eines Gemisches von stereoisomeren 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetra-yl-(1)-[ $\alpha$ -propionsäuren]-(2) (Syst. Nr. 1414) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure bei Siedetemperatur (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2386). — Krystalle. Schmilzt zwischen 97° und 110°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure *dl*-Santonigsäure.

8. Oxy-carbonsäuren  $C_{17}H_{24}O_3$ .1. 1.2.2-Trimethyl-3- $\beta$ -phenäthyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)

$\gamma$ -Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\beta$ -brom- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentanol(3)-carbonsäure-(1) ( $\alpha$ -Brom-3-oxy- $\alpha$ -phenyl-d-camphol-1-carbonsäure)  $C_{17}H_{21}O_2Br$ , s. nebenstehende Formel, s. Syst. Nr. 2464.

2. 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1),

*Phenyl-oxyhomocampholsäure*  $C_{17}H_{24}O_3 =$

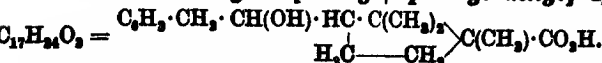


Rechtsdrehende Form (H 323; E I 142).

$[\alpha]_D^{20} = +73,7^\circ$  (Alkohol) (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 178, 1652).

<sup>1</sup>Methylester  $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 323). F: 104—105°

(HALLER, PALFRAY, *C. r.* 178, 1652).

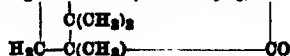
3. 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)

1.2.2-Trimethyl-3-[ $\beta$ -brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-d-camphol-1-carbonsäure  $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot$



$C_9H_7(CH_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Magnesiumsalz entsteht bei nicht zu langem Erhitzen des  $\delta$ -Lactons mit MgO in Wasser auf dem Wasserbad (RUPE, SULGER, *Helv.* 6,  $H_2C-CH \cdot OH(CHBr \cdot C_6H_5) \cdot O$  439). —  $Mg(C_{17}H_{23}O_2Br)_2$ . Krystalle.

$\delta$ -Lacton  $C_{17}H_{21}O_2Br$ , s. nebenstehende Formel, s. Syst. Nr. 2464.



### 9. Oxy-carbonsäuren $C_{23}H_{34}O_2$ .

*Ginkgolsäure*  $C_{23}H_{34}O_2$ , s. nebenstehende Formel.

Zur Konstitution vgl. FURUKAWA, *Sci. Pap. Inst. phys. chem.*

*Res.* 24, 306; *C.* 1955 I, 1070; BACKER, HAACK, *R.* 60 [1941],

664. — V. In der Frucht von Ginkgo biloba (KAWAMURA, *Japan.*

*J. Chem.* 8, 92; *C.* 1928 II, 2255). — Nadeln (aus Petroläther).

F: 42—43° (K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert grün (K.). —

Liefert bei raschem Erhitzen auf 240° in Wasserstoff-Atmosphäre Ginkgol (E II 6, 556) (K.).

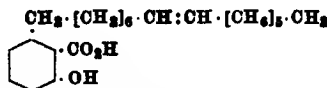
Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Alkohol Hydroginkgolsäure (S. 173) (K.). —

Pharmakologische und toxische Wirkung der Säure und ihrer Alkalisalze: K.; SAITO, *Tōhoku J.*

*exp. Med.* 16 [1930], 385, 413; *C.* 1931 I, 2782. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette,

mit Diazobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung eine orangefarbene Färbung (K.). Gibt mit Acet-

anhydrid und konz. Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung (K.). [GELMM]



### f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$ .

1. *2-Oxy-phenylpropionsäure*  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ .

*2-Methoxy-phenylpropionsäure*  $C_{10}H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$  (H 324). *B.* Durch

Kochen von trans- $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure mit 10%iger Kalilauge oder, weniger gut, neben

$\beta$ -Brom-2-methoxy-styrol, bei etwa 2-stdg. Kochen von cis- $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure

mit 10%iger Kalilauge (vgl. H 324) (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 199, 200). — F: 124—125°.

5-Brom-2-methoxy-phenylpropionsäure  $C_{10}H_7O_3Br$ , s. nebenstehende

Formel (H 324 als x-Brom-2-methoxy-phenylpropionsäure bezeichnet).

*B.* Durch Kochen von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender 5- $\alpha$ -Di-

brom-2-methoxy-zimtsäure mit 10%iger Kalilauge (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.*

50, 201). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 174° heftig unter Gelb-

färbung.

2. *4-Oxy-phenylpropionsäure*  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ .

*4-Methoxy-phenylpropionsäure*  $C_{10}H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$  (H 324). *B.* Aus der

$\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° (S. 183), weniger gut aus dem isomeren

Säuren vom Schmelzpunkt 123° (S. 183) und vom Schmelzpunkt 103° (S. 184) durch Kochen mit

alkoh. Kalilauge (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 196, 203; *C.* 1926 I, 71). —

Krystalle (aus Chloroform). F: 135—140° (korr.; Zers.). — Liefert beim Behandeln mit wäbr.

Bromwasserstoffsäure (D: 1,78—1,80) bei 0°  $\beta$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure und Allo- $\beta$ -brom-

4-methoxy-zimtsäure, bei 25—35° neben diesen beiden Säuren überwiegende Mengen 1.2.4(?)-Tris-

[4-methoxy-phenyl]-benzol; mit Bromwasserstoff in Benzol bei 25—26° erhält man  $\alpha$ -Brom-

4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° und Allo- $\beta$ -brom-4-methoxy-zimtsäure; als Neben-

produkt bildet sich bei diesen Reaktionen stets 4-Methoxy-acetophenon (H., S., *J. indian*

*Inst. Sci.* [A] 8, 207, 215; *C.* 1926 I, 71).

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* In geringer Menge neben anderen

Produkten beim Kochen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-4-methoxy-hydrozimsäure-äthylester mit Dimethyl-

anilin in Alkohol (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 195; *C.* 1926 I, 71).

Chlorid  $C_{10}H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot COCl$ . *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der

4-Methoxy-phenylpropionsäure mit Thionylchlorid in Äther bei —20° (WELTZIEN, MICHEEL,

Hess, *A.* 483, 257). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 43°. — Liefert beim Behandeln

mit 4-Methoxy-phenylacetylen-magnesiumbromid in Äthylchlorid bei —20° Tris-[4-methoxy-

phenylacetylenyl]-carbinol (E II 6, 1146).

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{11}H_{10}O_3$ .

4-[4-Methoxy-phenyl]-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), 4-Methoxy-cinnamylidenessig-

säure,  $\beta$ -Anil-yliiden-crotonsäure  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

a) *Höherschmelzende Form*, trans-trans-4-Methoxy-cinnamyliden-

essigsäure, gewöhnliche 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Methoxy-

cinnamylacrylsäure  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konfigu-

ration vgl. VORLÄNDER, GISELER, *J. pr.* [2] 121, 247. — *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd bei

2-stdg. Erwärmen mit Malonsäure in Pyridin in Gegenwart von wenig Piperidin (V., G., *J. pr.* [2] 121, 248). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure mit wenig Pyridin (V., G., *J. pr.* [2] 121, 248). Durch Oxydation von 1-[4-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1,3)-al-(5) mit ammoniakalischer Silberlösung (V., G., *J. pr.* [2] 121, 243). Aus niedrigerschmelzender 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure (s. u.) beim Schmelzen oder bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung in Benzol bei Gegenwart von wenig Jod (V., G., *J. pr.* [2] 121, 253). Eine weitere Bildungsweise s. u. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 179° (korr.); die Schmelze ist bis etwa 222—223° (korr.) enantiotrop krystallin-flüssig (V., G., *J. pr.* [2] 121, 249; V., *Ph. Ch.* 126, 464). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung stark (V., DAEHN, *B.* 62, 549). — Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung in soda-alkalischer Lösung: V., G., *J. pr.* [2] 121, 249. Wird durch Natriumamalgame in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd zu  $\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-vinylessigsäure reduziert (V., G., *J. pr.* [2] 121, 252). Lagert in Chloroform am Sonnenlicht 4 Atome Brom an unter Bildung von höherschmelzender  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-*n*-valeriansäure (S. 168) (V., G., *J. pr.* [2] 121, 249). — Wird durch konz. Schwefelsäure orangefarb gefärbt (V., G., *J. pr.* [2] 121, 249).

**Methylester**  $C_{13}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 250). — Blättchen (aus Methanol). F: 126°.

**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 250). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66—68°.

**Propylester**  $C_{15}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . B. Analog dem Methylester (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 250). — F: 47—49°.

**4-Äthoxy-phenylester**  $C_{16}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Chlorid und Hydrochinon-monoäthyläther in heißem Benzol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 250). — Bläßgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 150° (korr.); die Schmelze ist bis 211° (korr.) enantiotrop krystallin-flüssig.

**Chlorid**  $C_{15}H_{17}O_8Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot COCl$ . B. Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid im Wasserbad (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 250). — Nadeln. F: ca. 110°. — Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel leicht zersetzt.

b) **Niedrigerschmelzende Form, trans-cis-4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Allo-4-methoxy-cinnamylidenessigsäure**  $C_{15}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 247. — B. Neben der höherschmelzenden Form (S. 195) beim Erhitzen von 4-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure mit Acetanhydrid auf 130° oder mit Chinolin auf 158—160° (V., G., *J. pr.* [2] 121, 248, 252). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 128—131° (korr.) (V., G.). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung schwach (V., DAEHN, *B.* 62, 549). — Wandelt sich beim Schmelzen oder bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung in Benzol bei Gegenwart von wenig Jod in die höherschmelzende Form um (V., G.). Wird durch Natriumamalgame in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd zu  $\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-vinylessigsäure reduziert (V., G.). Nimmt in Tetrachlorkohlenstoff 4 Atome Brom auf unter Bildung von niedrigerschmelzender  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-*n*-valeriansäure (S. 168) (V., G.).

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_8$ .

**$\beta$ -[4-Oxy-3-allyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-3-allyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{12}O_8 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des Methylesters mit 10%iger Natronlauge (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1853). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 169°.

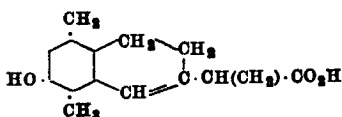
**Methylester**  $C_{13}H_{14}O_8 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Allyloxy-zimtsäure-methylester auf 230—245° (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1853). — Braune Masse, die an der Luft erhärtet.

### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_8$ .

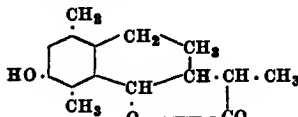
**3-Oxy-1,4-dimethyl-7,8-dihydro-naphthalin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(6) (?),  $\alpha$ -[7-Oxy-5,8-dimethyl-3,4-dihydro-naphthyl]-(2)]-propionsäure (?), Dihydro-artemisiensäure (?)**  $C_{15}H_{18}O_8$ , Formel I<sup>1)</sup>. B. Durch Kochen von Desmotroposantonin (Formel II; Syst. Nr. 2511) mit Zinkchlorid und konz. Salzsäure in Eisessig (B., G. 56, 853). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 97—98°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

<sup>1)</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Säure lediglich unreine Artemisiensäure (S. 220) (vgl. dazu auch BERTOLO, *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 4 [1933], 396; *O.* 1934 II, 951) war (BEILSTEIN-Redaktion).

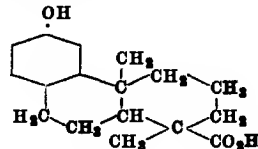
**Äthylester**  $C_{17}H_{22}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Desmotroposantonin (Formel II; Syst. Nr. 2511) mit Zinkchlorid und konz. Salzsäure in Alkohol (BERTOLO, *G.* 56, 854). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 74—75°. Löslich in Alkalilösungen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Wird durch alkoh. Barytlauge verseift.



I.



II.



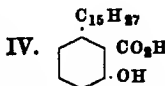
III.

### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_3$ .

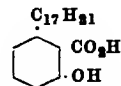
**6-Oxy-1.12-dimethyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Podocarpensäure, Podocarpinsäure**  $C_{17}H_{22}O_3$ , Formel III (H 326). Zur Konstitution vgl. SHERWOOD, SHORT, *Soc.* 1938, 1006; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 61 [1939], 2529; C., TODD, *Am. Soc.* 62 [1940], 1290; 64 [1942], 928; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1948], 175.

### 6. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{32}O_3$ .

**6-Oxy-2-[pentadecadien-(x)-yl-(1)]-benzoesäure, Anacardsäure**  $C_{22}H_{32}O_3$ , Formel IV (H 327). Zur Konstitution vgl. GOKHALE, PATEL, SHAH, *Chem. Abstr.* 35 [1941], 445; BACKER, HAACK, *R.* 60 [1941], 662, 674. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester Tetrahydroanacardsäure (S. 173) (B., H.).



IV.



V.

### 7. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{36}O_3$ .

**6-Oxy-2-[heptadecadien-(x)-yl-(1)]-benzoesäure, Pelandjäusäure**  $C_{24}H_{36}O_3$ , Formel V. Zur Konstitution vgl. VAN ROMBURGH, VAN VEEN, *Pr. Akad. Amsterdam* 32, 693; C. 1929 II, 2785; v. R., v. V., HAAGEN-SMIT, *Pr. Akad. Amsterdam* 33, 589, 690; C. 1930 II, 2907; 1931 I, 96; BACKER, HAACK, *R.* 60 [1941], 679. — V. Im Minjak Pelandjau, der Ausschwitzung aus dem Holz von *Pentaspadon Motleyi* Hook f. (v. R., v. V.). — Krystalle (aus Aceton). F: 25° bis 26°;  $D_4^{20}$ : 1,005;  $n_D^{20}$ : 1,5225 (v. R., v. V.). — Spaltet beim Erhitzen auf etwa 200° Kohlendioxid ab unter Bildung von Pelandjauphenol  $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_{17}H_{31}$  (v. R., v. V.; B., H.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Azelainsäure und Korksäure (v. R., v. V.). — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett (v. R., v. V.). — Silbersalz  $AgC_{24}H_{36}O_3$ .

**Methylester**  $C_{22}H_{34}O_3 = HO \cdot C_6H_4(C_{17}H_{31}) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid in Äther (VAN ROMBURGH, VAN VEEN, *Pr. Akad. Amsterdam* 32, 694; C. 1929 II, 2785). — Bewegliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter 0,4 mm Druck bei 225—235°.  $D_4^{20}$ : 0,9170;  $n_D^{20}$ : 1,5148. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid erst in Eisessig, dann in Essigester Dekahydropelandjäusäure-methylester (S. 16). Bei der Ozonspaltung entstehen Propionaldehyd, Capronsäure (?), Oxalsäure und Azelainsäure.

### 8. Oxy-carbonsäuren $C_{29}H_{46}O_3$ .

1. **Brenzchinovasäure**  $C_{29}H_{46}O_3 = HO \cdot C_{28}H_{44} \cdot CO_2H$ . Zur Zusammensetzung vgl. WIELAND, ERLÉNBACH, *A.* 458, 85, 94; KREMP, Dissert. [Freiburg 1924], zit. bei W., E.; zur Konstitution vgl. WIELAND, HOSHINO, *A.* 479 [1930], 186; W., KRAUS, *A.* 497 [1932], 141; W., HARTMANN, DIETRICH, *A.* 522 [1936], 196; W., SCHMITT, HRUBESCH, *A.* 539 [1939], 225; W., SCHLENK, *A.* 539 [1939], 248; SCHMITT, W., *A.* 542 [1939], 263; 557 [1947], 11; vgl. a. RUZICKA, ANNER, *Helv.* 26 [1943], 130; R., GROB, *A., Helv.* 26, 256; R., SZPILFÖGEL, JEGGER, *Helv.* 31 [1948], 498. — *B.* Beim Erhitzen von Chinovasäure (Syst. Nr. 1146) auf 260° bis 300° unter vermindertem Druck (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16 [1883], 936; L., B. 17 [1884], 869; WIELAND, ERLÉNBACH, *A.* 458, 93). Zur Entfernung harziger Nebenprodukte extrahiert man das getrocknete Kaliumsalz mit trockenem Äther, zersetzt in Gegenwart von Äther mit verd. Schwefelsäure, trocknet und verdunstet die äther. Lösung (W., E.). — Nadeln (aus Äther oder Benzol beim Verdunsten) (L., G.; W., E.), essigsäurehaltige Blättchen (aus Eisessig) (L., G.). Schmilzt lösungsmittelfrei bei 196° (W., E.), bei ca. 216° (L., G., B. 16, 937). Ist in kleinen

Mengen unzersetzt destillierbar und siedet oberhalb  $360^\circ$  (L., G.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-61,3^\circ$  (Chloroform;  $c = 2$ ) (W., SCHLENK, A. 589 [1939], 261). Ist in alkal. Lösung linksdrehend (L., G., B. 17, 869). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (L., G.); viel leichter löslich als Chinovasäure (W., E.). Die alkal. Lösungen schäumen seifenartig (L., G., B. 16, 937).

Zersetzt sich bei der Destillation größerer Mengen unter Bildung harziger Produkte und Entwicklung brennbarer Gase (LIEBERMANN, GIESEL, B. 16, 937; 17, 869). Liefert beim Erhitzen mit Selen auf  $350-360^\circ$  1.8-Dimethyl-picen (Formel VI auf S. 200), 1.2.8-Trimethyl-picen und einen Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{26}$  (oder  $C_{26}H_{24}$  oder  $C_{27}H_{26}$ )<sup>1)</sup> (WIELAND, KRAUS, A. 497 [1932], 159; W., HARTMANN, DIETRICH, A. 522 [1936], 191; vgl. RUZICKA, MÖRGELI, *Helv.* 19 [1936], 377; R., HOFMANN, *Helv.* 20 [1937], 1155; R., MARKER, *Helv.* 25 [1942], 1565; R., GROB, ANNER, *Helv.* 26 [1943], 256; SCHMITT, W., A. 557 [1947], 14). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf  $200-250^\circ$  erhält man ein bläulich fluoreszierendes harziges Kohlenwasserstoff (rechtsdrehend) (L., G., B. 17, 870). Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure im Gegensatz zu Chinovasäure kein Kohlenoxyd ab (W., ERLÉNACH, A. 453, 94). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Essigsäure-[acetyl-brenzchinovasäure]-anhydrid (?) (s. u.) (W., E.). — Kaliumsalz  $KC_{20}H_{45}O_3$ . Nadeln (W., E., A. 453, 93; vgl. L., G., B. 16, 937). — Saures Bariumsalz (?). Nadeln (L., G., B. 16, 937). — Neutrales Bariumsalz  $Ba(C_{20}H_{45}O_3)_2$  (L., G., B. 17, 869).

Acetyl-brenzchinovasäure  $C_{21}H_{43}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{44} \cdot CO_2H$ . B. Bei 3-stdg. Kochen von Essigsäure-[acetyl-brenzchinovasäure]-anhydrid(?) mit Methanol (WIELAND, ERLÉNACH, A. 453, 95). — Prismen (aus Aceton). F:  $240^\circ$ .

Brenzchinovasäure - methylester  $C_{30}H_{48}O_3 = HO \cdot C_{29}H_{44} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Brenzchinovasäure und Diazomethan in Äther (WIELAND, ERLÉNACH, A. 453, 94). — Nadeln (aus Methanol). F:  $116^\circ$ . Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird erst bei 24-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift.

Essigsäure-[acetyl-brenzchinovasäure]-anhydrid (?), Diacetyl-brenzchinovasäure  $C_{23}H_{30}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{44} \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (?). B. Beim Kochen von Brenzchinovasäure mit Acetanhydrid (WIELAND, ERLÉNACH, A. 453, 94). — Nadeln (aus Benzin). F:  $157^\circ$ . Reagiert neutral. — Gibt beim Kochen mit Methanol Acetyl-brenzchinovasäure.

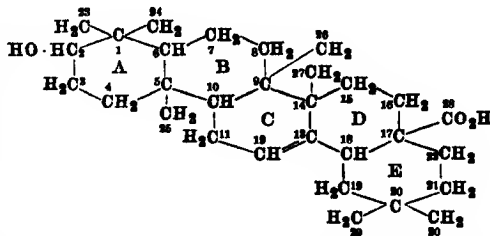
## 2. Oxy-carbonsäure $C_{20}H_{40}O_3$ aus Oxyhedragonsäure.

Methylester  $C_{20}H_{40}O_3 = HO \cdot C_{19}H_{38} \cdot CO_2 \cdot CH_3$  s. im Artikel Oxyhedragonsäure-methylester  $C_{20}H_{40}O_3$ , Syst. Nr. 1415.

## 9. Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{48}O_3$ .

### 1. Oleanolsäure, Zuckerrüben-

apogenin<sup>2)</sup> (Rübenharzsäure), Caryophyllin, Guajacsapogenin (Guagenin), Panaxapogenin, Araligenin, Taraligenin (Taragenin), Swertiasäure  $C_{30}H_{48}O_3$ , s. nebenstehende Formel. Bezeichnung der Ringe und Bezifferung gemäß nebenstehender Formel: BILHAM, KON, ROSS, *Soc.* 1942, 36; RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 26 [1943], 282. Zur Zusammensetzung vgl. DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1919; 52 [1930], 1722; WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 195 [1931], 134; 198 [1931], 181; WINTERSTEIN, STEIN, *H.* 208 [1932], 10; 211 [1932], 8; A. 502 [1933], 223; RUZICKA, FURTER, *Helv.* 15 [1932], 475; KITASATO, SONE, *Acta Phytoc.* 7 [1933], 10, 181; C. 1933 II, 229; 1934 I, 2765. Zur Konstitution vgl. WL., ST., *H.* 202 [1931], 228; RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 431; RU., HOFMANN, *Helv.* 19 [1936], 117, 122; RU., GOLDBERG, *H.*, *Helv.* 20 [1937], 325; RU., COHEN, *Helv.* 20, 1193; RU., SCHELENBURG, *Helv.* 20, 1553; RU., VAN DER SLUYS-VEER, *Helv.* 21 [1938], 1371; RU., GROB, v. D. SL.-V., *Helv.* 22 [1939], 789; RU., MARKER, *Helv.* 23 [1940], 145; RU., JEGGER, WINTER, *Helv.* 26 [1943], 272; RU., v. D. SL.-V., *J.*, *Helv.* 26, 282; RU., J., INGOLD, *Helv.* 26, 2278; KITASATO, SONE, *Acta Phytoc.* 6 [1932], 179, 223, 305; 7 [1933], 1, 169; C. 1932 II, 1787, 1790, 2974; 1933 II, 228; 1934 I, 2765; KL., *Acta Phytoc.* 9 [1936], 43, 61, 75; 11 [1939], 1; C. 1936 II, 3541, 3543, 3545; 1940 I, 1992; *J. chem. Soc. Japan* 60 [1938], 1055; *Chem. Abstr.* 37 [1943], 1412; AUMÜLLER,



<sup>1)</sup> Diese Verbindungen wurden erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] isoliert und werden daher im Ergänzungswerk III abgehandelt.

<sup>2)</sup> Zur Nomenklatur vgl. VAN DER HAAR, *R.* 43, 547; 46, 777; WINTERSTEIN, HÄMMERLE, *H.* 199 [1931], 58. — Der früher für diese Verbindung gebrauchte Name Oleanol wurde von WINTERSTEIN, STEIN (*H.* 202 [1931], 225) auf den durch  $CO_2$ -Abspaltung entstehenden Triterpenalkohol übertragen.

SCHICKE, WEDEKIND, A. 517 [1935], 211; KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* 56, 94; C. 1936 II, 3302; KU., TAKEDA, *J. pharm. Soc. Japan* 59 [1939], 294; C. 1940 I, 3659; VOSS, BUTTER, B. 70 [1937], 1215; HAWORTH, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 34 [1937], 337; GIACOMELLO, *Ind. Saccharif. Ital.* 30 [1937], 502; C. 1938 I, 2365. Die in bezug auf die Stellung der Doppelbindung und der Carboxylgruppe abweichende Formulierung der Oleanolsäure von BILHAM, KON, ROSS (*Soc.* 1942, 39, 533, 535) und KON, ROSS (*Soc.* 1942, 741), die sich in der Hauptsache auf die Resultate der Spreitung der Oleanolsäure und einiger Derivate in monomolekularer Schicht auf Wasser stützt, wird von RUZICKA, Mitarb. (*Helv.* 26 [1943], 272, 282, 2278) auf Grund chemischer Befunde abgelehnt. Nachweis der Identität von Oleanolsäure mit Rübenharzsäure und Zucker-rübensapogenin: VAN DER HAAR, R. 46, 777, 793; RUZICKA, FURTER, *Helv.* 15 [1932], 475; mit Caryophyllin: v. D. H., R. 46, 793; WINTERSTEIN, STEIN, H. 211 [1932], 11; mit Guajac-sapogenin: WEDEKIND, SCHICKE, H. 198 [1931], 181; WI., ST., H. 199 [1931], 65; 211 [1932], 11; mit Swertiasäure: KUWADA, MATSUKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 53, 129; C. 1933 II, 2142. Die Sapogenine aus *Aralia montana* (Araligenin), aus *Aralia chinensis* (Taratigenin), aus *Aralia japonica* und aus *Panax repens* Maxim. (Panaxsapogenin) sind ebenfalls Oleanolsäure oder Gemische von Oleanolsäure und Hederagenin (KOTAKE, KIMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 18, 83; C. 1932 I, 3184; KITASATO, SONE, *Acta Phytoch.* 6 [1932], 218; C. 1932 II, 1788; WI., ST., H. 211 [1932], 6; KU., MA., *J. pharm. Soc. Japan* 54, 32; C. 1934 II, 952).

#### Vorkommen und Darstellung.

V. Oleanolsäure findet sich frei in der Mistel (*Viscum album*) (VAN ITALLIE, *Pharm. Weekb.* 58, 824; C. 1921 III, 348; WINTERSTEIN, HÄMMERLE, H. 199 [1931], 58; AUMÜLLER, SCHICKE, WEDEKIND, A. 517 [1935], 220), in Gewürznelken (geschlossene Blütknospen von *Caryophyllus aromaticus* L.), in geringerer Menge in Bourbon-Nelken (LODBEET, *J. Pharm. Chim.* [2] 11 [1825], 101; *Neues Journal der Pharmacie* 1f [1825], 108; BAGET, zit. bei BONASTRE, *J. Pharm. Chim.* [2] 11 [1825], 103; DUMAS, A. ch. [2] 53 [1833], 169; MYLIUS, *J. pr.* [1] 22 [1841], 105; *Berz. Jahresh.* 22 [1843], 452; MEYER, HÖNIGSCHMID, M. 26 [1905], 379; DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1917; VAN DER HAAR, R. 46, 793), in den Blättern (POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 892, 896; T., NAUNTON, *Soc.* 103 [1913], 2053; vgl. a. CANZONERI, G. 36 II [1906], 372) und Früchten (Olivens) des Ölbaums (*Olea europaea* L.) (PARISI, DE VITO, *Ann. Chim. applic.* 21, 323; C. 1931 II, 2342) und im Kraut von *Swertia japonica* Makino (KARIYONE, MATUSHIMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 27; C. 1927 I, 2660; KUWADA, MATSUKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 53, 129; C. 1933 II, 2142). Glykosidisch gebunden kommt Oleanolsäure vor: als Zuckerrübensapogenin in der Zucker-rübe (KOLLEPP, *Z. Verein Rübenzuckerind.* 38 [1888], 774; C. 1888, 1316; ANDRLIK, VOTOČEK, *Neue Ztschr. Rübenzuckerind.* 40, 39; C. 1898 I, 621; ANDRLIK, *Z. Zuckerind. Böhm.* 23 [1898/99], 25; SMOLENSKI, H. 71 [1911], 267; VAN DER HAAR, R. 46, 780, 793; REHORST, B. 62 527, 530), als Guajacsapogenin in Rinde und Holz des Guajacbaumes (*Guajacum officinale* L.) (VAN DER HAAR, Ar. 251 [1913], 218; RUZICKA, VAN VEEN, H. 184, 76; WEDEKIND, SCHICKE, H. 195 [1931], 132; 198 [1931], 182; WINTERSTEIN, STEIN, H. 199 [1931], 64), ferner ebenfalls in Form von Saponinen in *Aralia montana* (v. D. H., B. 55, 3046; WI., ST., H. 211 [1932], 6), in *Aralia chinensis* (KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* 51, 57; C. 1931 II, 2352; WI., ST., H. 211, 6), in *Aralia japonica* Thunbg. (= *Fatsia japonica* DC. et Plan.) (WI., ST., H. 211, 13; KOTAKE, TAGUCHI, OKAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 21, 100; C. 1933 II, 1879), in *Panax repens* Maxim. (ROSENTHALER, STADLER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 17, 456; C. 1908 I, 746; MURAYAMA, ITAGAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, 53; C. 1927 I, 1843; M., TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 544, S. 78; C. 1927 II, 1035; KOTAKE, KIMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 18, 83; C. 1932 I, 3184; WI., ST., H. 211, 6) und in *Calendula officinalis* (WI., ST., H. 199, 66). Zum Auftreten von Oleanolsäure im Gang der Rübenzuckerfabrikation vgl. a. O. WOHRZYK, *Chemie der Zuckerindustrie*, 2. Aufl. [Berlin 1928], S. 133, 387, 474.

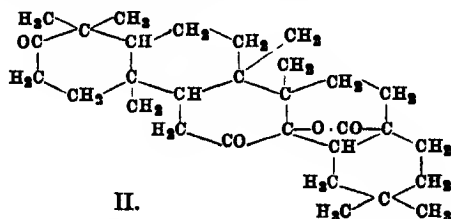
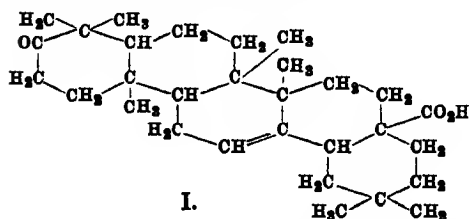
*Darst.* Durch Ätherextraktion getrockneter Blätter und Stengel von *Viscum album* (WINTERSTEIN, HÄMMERLE, H. 199 [1931], 60; AUMÜLLER, SCHICKE, WEDEKIND, A. 517 [1935], 220) oder von Gewürznelken (MEYER, HÖNIGSCHMID, M. 26 [1905], 379; WI., STEIN, H. 202 [1931], 228). Aus den Blättern von *Olea europaea* durch Extraktion mit Alkohol, Befreiung von flüchtigen Produkten durch Destillation mit Wasserdampf und Lösen des in Wasser und Petroläther unlöslichen Anteils in Äther (POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 896; T., NAUNTON, *Soc.* 103 [1913], 2053). Aus Araliasapogenin durch aufeinanderfolgendes längeres Kochen mit 3–5%iger wäßriger und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure und 5%iger wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAN DER HAAR, B. 55, 3046, 3053). Aus Guajacsapogenin oder Calendulasapogenin durch etwa 2-stgd. Kochen mit 5 Tln. 70%igem Methanol und 0,4 Tln. 50%iger Schwefelsäure und weiteres etwa 3-stgd. Kochen des entstandenen Prosapogenins mit 10 Tln. Aceton und 1 Tln. 35%iger Salzsäure (WI., STEIN, H. 199 [1931], 68). Reinigung über das Kaliumsalz: DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1919; über das Natriumsalz: WI., HÄ., H. 199, 60; über die aus Diacetyloleanolsäure (S. 202) entstehende Acetyloleanolsäure: ANDRLIK, VOTOČEK, *Neue Ztschr. Rübenzuckerind.* 40 [1896], 40; TUTIN, NAUNTON, *Soc.* 103 [1913], 2053; WEDEKIND, SCHICKE, H. 195 [1931], 135; AUMÜLLER, SCH., WE., A. 517, 220.

## Physikalische Eigenschaften.

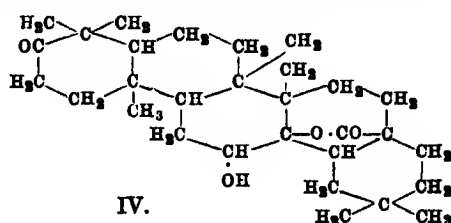
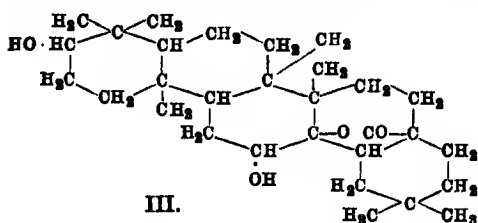
Kristalle mit 1  $C_2H_6O$  (aus absol. Alkohol) (WINTERSTEIN, HÄMMERLE, *H.* 199 [1931], 60). F:  $310^\circ$  (kort.; Zers.) (DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1920; VAN DER HAAR, *R.* 46, 794; WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 195 [1931], 134; KUWADA, MATSUKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 53, 129; *C.* 1933 II, 2142),  $312^\circ$  (kort.) (JACOBS, FLECK, *J. biol. Chem.* 96 [1932], 345). Sublimiert im Vakuum bei  $280-300^\circ$  unzeretzt (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 380; D., *Am. Soc.* 40, 1920).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+80,7^\circ$  (Chloroform) (KARIYONE, MATSUSHIMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 25; *C.* 1927 I, 2660);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+79,7^\circ$  (Chloroform;  $c = 0,9$ ) (v. D. H., *R.* 46, 795),  $+78,8^\circ$  (96%iger Alkohol;  $c = 0,4$ ) (REHORST, *B.* 62, 530);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+71,4^\circ$  (Pyridin;  $c = 1,4$ );  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+71,1^\circ$  (Pyridin+Alkohol;  $c = 2,4$ ) (v. D. H., *B.* 55, 3047). Bei  $18^\circ$  lösen sich in  $100\text{ cm}^3$  96%igem Alkohol 0,88 g, in  $100\text{ cm}^3$  Chloroform 1,25 g Oleanonsäure (W., H., *H.* 199, 60). Löst sich bei  $20^\circ$  in 106 Tln. 95%igem Alkohol, 65 Tln. Äther, 118 Tln. Chloroform, 180 Tln. Aceton und 235 Tln. Methanol, bei Siedetemperatur in 35 Tln. Alkohol (D., *Am. Soc.* 40, 1920). Leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, fast unlöslich in Petroläther (v. D. H., *B.* 55, 3064). Unlöslich in Wasser und wäsr. Alkalien (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26, 380; D.), leicht löslich in 0,5 n-methylalkoholischer Kalilauge (D.).

## Chemisches Verhalten.

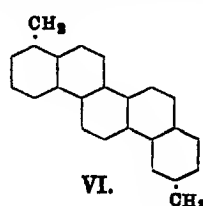
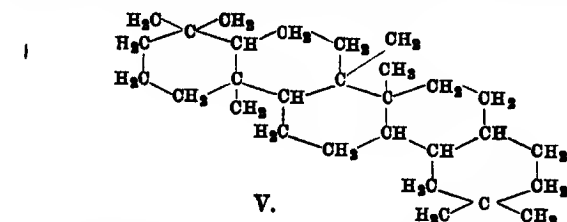
Oleanonsäure liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure unter verschiedenen Bedingungen Oleanonsäure<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{48}O_4$  (Formel I), „Ketooleanonsäurelacton“<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{44}O_4$  (Formel II) (F:  $286^\circ$ ) und andere Produkte (TUTIN, NAUNTON, *Soc.* 103 [1913], 2060; PRELOG, *Collect. Trav.*



*chim. Tchecosl.* 2, 414; 5, 165; *C.* 1930 II, 3292; 1933 II, 1035; *Chem. Listy* 25 [1931], 393; *C.* 1932 I, 1247; KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 6, 211; *C.* 1932 II, 1790; K., *Acta phytoch.* 7 [1933], 172 Anm. 3, 182; *C.* 1934 I, 2765; SCHICKE, WEDEKIND, *H.* 215 [1933], 201, 205; KUWADA, MATSUKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 54, 67; *C.* 1934 II, 2536; AUMÜLLER, SCH., W., A. 517 [1935], 216; vgl. HERZOG, *Ber. deutsch. pharm. Ges.* 15 [1906], 124). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in siedendem Aceton „Oxyoleanonsäurelacton“<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{42}O_4$  (F:  $330^\circ$ ) (Formel III), „Oxyoleanonsäurelacton“<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{44}O_4$  (F:  $304^\circ$ ) (Formel IV),



„Ketooleanonsäurelacton“<sup>1)</sup> (Formel II) und andere Produkte (AU., SCH., W., A. 517 [1935], 214; vgl. T., N., *Soc.* 103, 2064). Bei der Dehydrierung mit Selen bei  $330-350^\circ$  erhält man Oleanon<sup>1)</sup> (Formel V), 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol, 2.7-Dimethyl-naphthalin, 1.2.7-Trimethyl-



<sup>1)</sup> Wurde erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] isoliert und wird daher im Ergänzungswerk III behandelt.

naphthalin (Sapotalin), 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin<sup>1)</sup>, 1.8-Dimethyl-picen<sup>1)</sup> (Formel VI) und 6-Oxy-1.2.5-trimethyl-naphthalin<sup>1)</sup> (RUZICKA, VAN VEEN, *H.* 184, 79; Ru., Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 434, 455; Ru., HÖSL, EHMANN, *Helv.* 17 [1934], 444, 450; Ru., HOFMANN, SCHELLENBERG, *Helv.* 19 [1936], 1394; Ru., Hof., *Helv.* 20 [1937], 1156). Über ein bei der Oxydation von Oleanolsäure mit rauchender Salpetersäure erhaltenes, später nicht mehr erwähntes, als Caryophyllinsäure bezeichnetes Produkt vgl. MYLIUS, *B.* 6 [1873], 1053; MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 384; DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1928; vgl. a. HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 15 [1905], 124. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom entstehen Sesquiterpene, Kohlendioxyd Wasser und andere Produkte (VAN DER HAAR, *Ar.* 251 [1913], 218; *Bio. Z.* 76 [1916], 347; *B.* 55, 1056, 1067; *R.* 43, 547; 48, 1171; MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 544, S. 78; *C.* 1927 II, 1035; REHORST, *B.* 62, 523, 531). Über die Einw. von Phosphorpentachlorid vgl. HJELT, *B.* 13 [1880], 800.

Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther Oleanolsäuremethylester; wird durch Methyljodid und durch Dimethylsulfat nur schwer verestert (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 387; POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 899; VAN DER HAAR, *R.* 46, 784; WINTERSTEIN, HÄMMERLE, *H.* 199 [1931], 62). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man Diacetyloleanolsäure (S. 202) (ANDELIK, VOTOČEK, *Neue Ztschr. Rübenzuckerind.* 40 [1898], 40; P. T., *Soc.* 93 [1908], 897; DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1923; v. D. H., *R.* 46, 788; 48, 611; KOTAKE, KIMOTO, *C.* 1932 I, 3184). Gibt mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbad Diphenylcarbamidsäure-oleanolsäureester (Syst. Nr. 1639) (HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 15, 121; *C.* 1905 II, 553; D., *Am. Soc.* 40, 1918; v. D. H., *R.* 46, 784, 796).

#### Analytisches; Salze der Oleanolsäure.

Oleanolsäure gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tief orangegelbe Färbung (POWER, TUTIN, *Soc.* 93, 897). Mit Eisessig und konz. Schwefelsäure erhält man in der Kälte eine schwache rotviolette, bei geringem Erwärmen eine beständige dunkelrotviolette Färbung (VAN DER HAAR, *R.* 46, 783). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Färbung, die über Blau in Smaragdgrün übergeht (Liebermannsche Cholesterinreaktion) (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 382; VAN DER HAAR, *B.* 55, 1059, 3064; *R.* 46, 782; KARIYONE, MATSUSHIMA, *C.* 1927 I, 2660; RUZICKA, GOLDBERG, WIRZ, *Helv.* 18 [1935], 67). Gibt mit Tetranitromethan in Eisessig, Chloroform oder Alkohol eine gelbe Färbung (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 440). Gibt mit Antimonpentachlorid in Chloroform eine violettrote Lösung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform allmählich blau wird (v. D. H., *R.* 46, 783, 798).

Natriumsalz. Amorph. Unlöslich (POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 897). — Kaliumsalz  $KC_{30}H_{47}O_2$ . Krystalle. Schmilzt nicht bis 330° (VAN DER HAAR, *B.* 55, 3065). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 15 [1905], 123). Die alkoh. Lösung schäumt stark beim Schütteln mit Wasser (v. D. H., *R.* 46, 783). — Bariumsalz. Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). Unlöslich in Wasser (HERZOG).

Acetyloleanolsäure  $C_{28}H_{50}O_4 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{26}H_{46} \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Diacetyloleanolsäure (S. 202) durch Kochen mit 70–90%igem Alkohol oder Methanol (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 382; HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 15, 121; *C.* 1905 II, 553; DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1925; POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 898; VAN DER HAAR, *R.* 46, 788, 790; vgl. a. v. D. H., *R.* 48, 611) oder durch Erhitzen mit Eisessig auf 100° (DODGE, REHORST, *B.* 62, 530). — Nadeln (aus Eisessig, verd. Methanol oder verd. Alkohol). *F.*: 268–271° (M., H.), 268° (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 195 [1931], 136), 260–265° (DODGE), 260–261° (REHORST), 260° (v. D. H., *R.* 46, 787, 796).  $[\alpha]_D^{25} = +72.7^\circ$  (Chloroform;  $c = 1$ ) (WINTERSTEIN, STEIN, *H.* 199 [1931], 70). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift (TUTIN, NAUNTON, *Soc.* 103 [1913], 2053; DODGE, *Am. Soc.* 40, 1926). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol (D.).

Benzoyloleanolsäure  $C_{27}H_{52}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{25}H_{46} \cdot CO_2H$ . Nadeln. *F.*: 261° (korr.) (KUWADA, FUWA, *C.* 1935 II, 1719).

Oleanolsäure-methylester  $C_{31}H_{50}O_2 = HO \cdot C_{29}H_{48} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Oleanolsäure durch Behandeln mit Diazomethan in Äther (VAN DER HAAR, *R.* 46, 784; vgl. MEYER, HÖNIGSCHMID, *M.* 26 [1905], 387) oder mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. D. H., *B.* 55, 3066) oder durch Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Alkohol oder Methanol (POWER, TUTIN, *Soc.* 93 [1908], 899; v. D. H., *B.* 55, 3066). — Nadeln mit  $\frac{1}{2}$   $C_2H_6O$  (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° getrocknet bei 201° (korr.) (v. D. H., *R.* 46, 784); *F.*: 199–201° (WINTERSTEIN, STEIN, *H.* 211 [1932], 15).  $[\alpha]_D^{25} = +75^\circ$  (Chloroform;  $c = 1$ ) (JACOBS, FLECK, *J. biol. Chem.* 96 [1932], 345). — Wird bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 1n-alkoholischer Kalilauge aus dem Wasserbad sowie durch 2-stdg. Kochen mit einer 10%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in 50%igem Alkohol nicht verseift (v. D. H., *B.* 55, 3066; *R.* 46, 784).

<sup>1)</sup> Vgl. S. 200 Anm.

**Acetyloleanolsäure-methylester**  $C_{33}H_{53}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{48} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Oleanolsäuremethylester mit Acetanhydrid (POWER, TUTIN, *Soc. 93* [1908], 899; VAN DER HAAR, *B. 55*, 3066; *R. 46*, 784, 795; vgl. MEYER, HÖNIGSCHMID, *M. 26* [1906], 388). — Krystalle (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus Methanol). F: 223° (korr.) (v. D. H.; KUWADA, MATSUKAWA, *J. pharm. Soc. Japan 53*, 129; *C. 1933* II, 2142).  $[\alpha]_D^{25}$ : +70,0° (Chloroform; c = 1) (WINTERSTEIN, STEIN, *H. 211* [1932], 15). Schwer löslich in Methanol (v. D. H., *B. 55*, 3066). — Liefert beim Erhitzen mit 1 n-alkoholischer Kalilauge Oleanolsäuremethylester (P., T.; v. D. H., *R. 46*, 784). — Gibt mit Antimonpentachlorid und Chloroform eine rotbraune Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform über Purpurviolett mit brauner Fluorescenz in Blau übergeht (v. D. H., *R. 46*, 798).

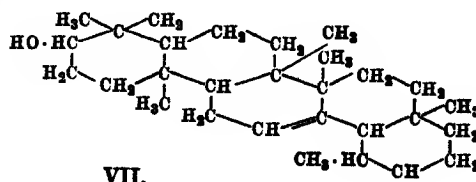
**Essigsäure-[acetyl-oleanolsäure]-anhydrid, „Diacetyloleanolsäure“**  $C_{34}H_{52}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{48} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Oleanolsäure mit Acetanhydrid (ANDRLEK, VOTOČEK, *Neue Ztschr. Rübenzuckerind. 40* [1898], 40; POWER, TUTIN, *Soc. 93* [1908], 897; DODGE, *Am. Soc. 40* [1918], 1923; VAN DER HAAR, *R. 46*, 788; 48, 611; KOTAKE, KIMOTO, *C. 1932* I, 3184). — Blättchen (aus Acetanhydrid). F: 208° (Zers.) (P., T.; T., NAUNTON, *Soc. 103* [1913], 2053), 215—216° (v. D. H., *R. 46*, 788), 217—219° (KITASATO, SONE, *C. 1932* II, 1790).  $[\alpha]_D^{25}$ : +61,9° (Chloroform; c = 2,3) (T., N.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +69,0° (Chloroform) (K., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Essigester, fast unlöslich in kaltem Alkohol (P., T.), unlöslich in 25%igem Alkohol (v. D. H., *R. 46*, 790). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Acetyloleanolsäure-anhydrid (s. u.) und Acetanhydrid (P., T.; T., N.; v. D. H., *R. 46*, 791; 48, 611). Beim Kochen mit 70—90%igem Alkohol oder Methanol entsteht Acetyloleanolsäure (MEYER, HÖNIGSCHMID, *M. 26* [1905], 382; HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges. 15*, 121; *C. 1905* II, 553; P., T.; DODGE, *Am. Soc. 40*, 1925; v. D. H., *R. 46*, 788, 790; 48, 611).

**Acetyloleanolsäure-anhydrid**  $C_{34}H_{50}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{48} \cdot CO)_2O$ . Das Mol.-Gew. wurde nach RAST in Campher bestimmt (VAN DER HAAR, *R. 46*, 790). — Bildung aus Diacetyloleanolsäure s. o. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin), Prismen (aus Essigester + Ligroin). F: 315° bis 316° (TUTIN, NAUNTON, *Soc. 103* [1913], 2054), 315° (VAN DER HAAR, *R. 46*, 788, 790). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Essigester und Acetanhydrid, unlöslich in Alkohol (POWER, T., *Soc. 93* [1908], 898).

2. **Ursolsäure**, Urson (Malol, Malolsäure, Prunol)  $C_{30}H_{48}O_3 = HO \cdot C_{29}H_{46} \cdot CO_2H$ . Die Konstitution der Ursolsäure steht in Zusammenhang mit der des  $\alpha$ -Amyrins (E II 6, 568)<sup>1)</sup>, in das sich Ursolsäure durch Reduktion der Carboxylgruppe überführen läßt (GOODSON, *Soc. 1938*, 999). Zur Konstitution vgl. ferner GINTL, *M. 14* [1893], 255; DODGE, *Am. Soc. 40* [1918], 1931; 52 [1930], 1722; SANDO, *J. biol. Chem. 56*, 462; 90 [1931], 477; RIVIÈRE, PICHARD, *C. r. 179*, 776; *Bl. [4]* 37, 193; JACOBS, FLECK, *J. biol. Chem. 92* [1931], 487; RUZICKA, HOFMANN, *Helv. 20* [1937], 1155; FUJII, OOSUMI, *J. pharm. Soc. Japan 59* [1939], 264; *C. 1940* II, 620. Über die Stellung der Carboxylgruppe vgl. BILHAM, KON, ROSS, *Soc. 1942*, 39; EWEN, SPRING, *Soc. 1943*, 523; RU., Mitarb., *Helv. 28* [1945], 204. Zur Lage der Doppelbindung vgl. E., GILLAM, SP., *Soc. 1944*, 28; RU., JEGEB, VOLLI, *Helv. 28* [1945], 767; RU., V., J., *Helv. 28*, 1628; J., RÜEGG, RU., *Helv. 30* [1947], 1294. Nachweis der Identität von Prunol und Malol mit Ursolsäure: VAN DER HAAR, *R. 48*, 542, 548; SANDO, *J. biol. Chem. 90* [1931], 484.

V. In Apfelschalen und frischen Apfelbaumblättern (RIVIÈRE, PICHARD, *C. r. 179*, 776; *Bl. [4]* 37, 193; SANDO, *J. biol. Chem. 56*, 462). In den Blättern von *Prunus serotina* (POWER, MOORE, *Soc. 97* [1910], 1104). In den Blättern der Rauschbeere (*Empetrum nigrum* L.) (VAN ITALIE, *Pharm. Weekb. 55*, 714; *C. 1918* II, 636). In den Blättern von *Ilex Aquifolium*, *Ilex paraguariensis*, *Ilex crenata* und *Ilex perado* (NOOYEN, *Pharm. Weekb. 57*, 1135). In den Blättern der Bärentraube *Arctostaphylos Uva-ursi* (TROMMSDORFF, *Ar. 130* [1854], 274; *J. 1854*, 659) und anderer Ericaceen (N.). In den Blättern einer australischen *Epacris*-Art (ROCHLEDER, TONNER, *Sber. Akad. Wien [II]* 53 [1866], 519; *Z. 9* [1866], 382). Unreine Ursolsäure hat nach DODGE (*Am. Soc. 40* [1918], 1938, 1939) vermutlich in den als „Önocarpol“ und „Vitin“ bezeichneten

<sup>1)</sup> Für  $\alpha$ -Amyrin haben MEISELS, JEGEB, RUZICKA (*Helv. 32* [1949], 1076) die untenstehende Formel VII aufgestellt.





Präparaten aus Weintraubenschalen (ETAED, *C. r.* 114 [1891], 232; SEIFERT, *M.* 14 [1893], 724) und in „Gentiol“ aus *Gentiana verna* (GOLDSCHMIDT, JAHODA, *M.* 12 [1891], 483) sowie nach MARKLEY, HENDRICKS, SANDO (*J. biol. Chem.* 111 [1935], 145) in der vitinähnlichen Substanz aus Birnenschalen (SEIFERT, *L. V. St.* 45 [1895], 29) vorgelegen.

**Darst.** Isolierung aus getrockneten Blättern von *Arctostaphylos Uva-ursi*, *Prunus serotina* oder Apfelschalen durch Extraktion des mit kaltem Petroläther vorbehandelten Materials mit Äther; Reinigung über das Natriumsalz (SANDO, *J. biol. Chem.* 90 [1931], 479, 482, 483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 285° (korr.) (DODGE, *Am. Soc.* 40 [1918], 1932; RIVIÈRE, PICHARD, *C. r.* 179, 775; *Bl.* [4] 37, 193), 285—285,5° (korr.) bei raschem Erhitzen (S., *J. biol. Chem.* 90, 482), 285—288° (korr.) (GOODSON, *Soc.* 1938, 1000). Sublimiert im Vakuum bei 280° (DOD E).  $[\alpha]_D^{25}$ : + 67,5° (1 n-alkoholische Kalilauge; c = 1) (G.) (vgl. dazu auch die Drehung des Kaliumsalzes). 1 g eines bei 273° schmelzenden Ursolsäure-Präparates löst sich bei 15° in 178 g Alkohol, 88 g Methanol, 388 g Chloroform, 1675 g Schwefelkohlenstoff, 192 g Äthylbromid und 140 g Äther; 1 g löst sich in 35 g siedendem Alkohol (NOOYEN, *Pharm. Weekb.* 57, 1137; *C.* 1920 III, 932); bei 18° lösen sich in 100 cm<sup>3</sup> 96%igem Alkohol 0,37 g Ursolsäure (WINTERSTEIN, HÄMMERLE, *H.* 199 [1931], 60). Ursolsäure ist schwer löslich in Aceton, Eisessig und Essigester (S., *J. biol. Chem.* 56, 464), sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (R., P.), unlöslich in Wasser und Petroläther (S., *J. biol. Chem.* 56, 464). Quillt in kaltem Aceton (N.).

Ursolsäure gibt bei der Dehydrierung mit Selen bei 320—340° 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalin) (RUZICKA, VAN VEEN, *H.* 184, 79), 2.7-Dimethyl-naphthalin (DRAKE, DUVAL, *Am. Soc.* 58 [1936], 1687) und 1.8-Dimethyl-picen<sup>1)</sup> (Formel VI, S. 200). (DR., DU.; RU., HOFMANN, *Helv.* 20 [1937], 1155). Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entstehen Sesquiterpene, Kohlendioxyd und Wasser (VAN DER HAAR, *B.* 55, 1063; *R.* 43, 374). Liefert beim Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Salpetersäure eine Nitroverbindung (F: 210°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig) (NOOYEN, *Pharm. Weekb.* 57, 1142; *C.* 1920 III, 932). Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther (SELL, KREMERS, *J. biol. Chem.* 126 [1938], 502), beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in siedendem Methanol (N., *Pharm. Weekb.* 57, 1139; SANDO, *J. biol. Chem.* 90 [1931], 489; SELL, K.), beim Kochen des Natrium- oder Kaliumsalzes mit Methyljodid und Alkaliäthylat-Lösung oder Methanol (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1106; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 465; VAN DER HAAR, *R.* 43, 375; RIVIÈRE, PICHARD, *Bl.* [4] 37, 195) oder des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol + Äther (SELL, K.) Ursolsäuremethylester. Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid entsteht Essigsäure-acetylursolsäure-anhydrid (S. 204) (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1105; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 464; VAN DER HAAR, *R.* 43, 377, 544; 47, 588; 48, 609).

Ursolsäure löst sich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz (NOOYEN, *Pharm. Weekb.* 55 [1918], 715; 57, 1130). Gibt mit Chloroform und konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die später gelbbraun wird und fluoresziert (N., *Pharm. Weekb.* 55, 715; 57, 1130). Die Lösung in Acetanhydrid gibt mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eine rosa Färbung, die über Violett und Blau in Grün übergeht (GINTL, *M.* 14 [1893], 260; N., *Pharm. Weekb.* 55, 715; POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1105; VAN DER HAAR, *B.* 55, 1059; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 464). Mit Trichloressigsäure und wenig verdünnter Salzsäure entsteht in der Kälte eine schwach grünliche, beim Erwärmen eine tief violette Färbung (HIRSCHSOHN, *P. C. H.* 44 [1903], 673). Gibt mit Antimonpentachlorid und Chloroform eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform in Violettblau übergeht (VAN DER HAAR, *R.* 46, 798). — Natriumsalz NaC<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>. Krystalle. Löslich in Alkohol (N., *Pharm. Weekb.* 57, 1138; *C.* 1920 III, 932; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 463). — Kaliumsalz KC<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>. Nadeln.  $[\alpha]_D^{25}$ : + 58° (Alkohol; c = 1) (N., *Pharm. Weekb.* 57, 1138). Leicht löslich in Alkohol (N., *Pharm. Weekb.* 57, 1138; RIVIÈRE, PICHARD, *C. r.* 179, 777; *Bl.* [4] 37, 195). — Bariumsalz Ba(C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (R., P.).

**Acetylursolsäure** (Acetylmalolsäure, Acetylprunol) C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>·CO·O·C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Durch 2—3-stdg. Kochen von Diacetylursolsäure (S. 204) mit 70%igem Alkohol (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1105; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 464; 90 [1931], 487; RIVIÈRE, PICHARD, *C. r.* 179, 776; *Bl.* [4] 37, 194; vgl. GINTL, *M.* 14 [1893], 261; VAN DER HAAR, *R.* 43, 544; 47, 589; 48, 609). Durch Kochen von Acetylursolsäure-anhydrid (S. 204) mit verd. Alkohol (R., Pl.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 279—280° (v. d. H., *R.* 47, 589), 279—281° (Zers.) (S., *J. biol. Chem.* 56, 465; R., Pl.), 290° (Po., M.).

**Benzoylursolsäure** C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von Ursolsäure mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat auf 250° (GINTL, *M.* 14 [1893], 262). — Amorph. F: 214°.

**Ursolsäuremethylester** (Methylurson, Methylmalol, Methylprunol) C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> = HO·C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus Ursolsäure durch Einw. von Diazomethan in Äther (SELL,

<sup>1)</sup> Wurde erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] isoliert und wird daher im Ergänzungswerk III abgehandelt.

KREMMERS, *J. biol. Chem.* 126 [1938], 502), durch Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in siedendem Methanol (NOOYEN, *Pharm. Weekb.* 57, 1139; *C.* 1920 III, 932; SANDO, *J. biol. Chem.* 90 [1931], 489; SELL, K.), durch Kochen des Natrium- oder Kaliumsalzes mit Methyljodid in Alkaliäthylat-Lösung oder Methanol (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1106; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 465; VAN DER HAAR, *R.* 48, 375; RIVIÈRE, PICHARD, *Bl.* [4] 87, 195) oder des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol + Äther (SELL, K.). — Wasserhaltige Nadeln (aus Methanol). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 170,5—171,5° (korr.) (SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 465; 90 [1931], 489). 1 g eines nicht ganz wasserfreien Präparates löst sich bei 15° in 19 g Methanol, 15 g Alkohol, 31 g Chloroform, 36,5 g Schwefelkohlenstoff und 92 g Äthylendibromid (N., *Pharm. Weekb.* 57, 1140; *C.* 1920 III, 932). — Gibt mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure eine violettblaue Färbung, die über Blau in Grün übergeht; dabei tritt braune Fluorescenz auf (v. D. H., *R.* 48, 376).

**Acetylursolsäure-methylester** (Acetylmethyluron, Acetylmethylmalol, Acetylmethylprunol)  $C_{33}H_{52}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{28}H_{46} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Ursolsäure-methylester mit Acetanhydrid oder Acetanhydrid + wenig Natriumacetat (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1106; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 465; VAN DER HAAR, *R.* 48, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (v. D. H.), 246—247° (S., *J. biol. Chem.* 90 [1931], 489). — Liefert beim Kochen mit 1n-alkoh. Natriumacetat Ursolsäuremethylester (v. D. H.).

**Essigsäure-[acetyl-ursolsäure]-anhydrid**, „Diacetylursolsäure“ (Diacetylmalol, Diacetylprunol)  $C_{34}H_{54}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{28}H_{46} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Ursolsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1105; SANDO, *J. biol. Chem.* 56, 464; VAN DER HAAR, *R.* 48, 377, 544; 47, 588; 48, 609). — Nadeln (aus Petroläther oder Acetanhydrid), Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 199—200° (Zers.) (S., *J. biol. Chem.* 56, 464), 200—201° (Zers.) (v. D. H., *R.* 48, 377).  $[\alpha]_D^{20}$ : +62,4° (Chloroform; c = 1) (Po., M.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +62,7° (Chloroform; c = 6) (v. D. H., *R.* 48, 377). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester und heißem Alkohol (Po., M.). — Beim Erhitzen über 190° entstehen Acetylursolsäure-anhydrid (s. u.) und Acetanhydrid (Po., M.; RIVIÈRE, PICHARD, *C. r.* 179, 776; *Bl.* [4] 87, 193; v. D. H., *R.* 47, 588; 48, 614). Liefert beim Kochen mit 70—90%igem Alkohol Acetylursolsäure (S. 203) (Po., M.; S., *J. biol. Chem.* 56, 464; 90 [1931], 487; R., Pt.; v. D. H., *R.* 48, 377, 544; 47, 589; 48, 609).

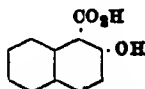
**Acetylursolsäure-anhydrid** (Acetylmalolsäureanhydrid)  $C_{34}H_{54}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{28}H_{46} \cdot CO)_2O$ . Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (VAN DER HAAR, *R.* 47, 589). — Bildung aus Diacetylursolsäure s. o. — Tafeln (aus Benzol + Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 320—322° (v. D. H.). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in siedendem Alkohol (POWER, MOORE, *Soc.* 97 [1910], 1105). — Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol Acetylursolsäure (S. 203) (RIVIÈRE, PICHARD, *C. r.* 179, 776; *Bl.* [4] 87, 193).

3. **Boswellinsäuren**  $C_{30}H_{48}O_3 = HO \cdot C_{28}H_{46} \cdot CO_2H$ . Die von TSCHIBCH, HALBEY (*Ar.* 286 [1898], 489) aus Olibanum (Weihrauch), als dessen Stammpflanze *Boswellia Carterii* Birdw. gilt (vgl. C. WEHMER, *Die Pflanzenstoffe*, 2. Aufl., 2. Bd. [Jena 1931], S. 645), durch Extraktion mit siedendem Alkohol erhaltene rohe „Boswellinsäure“ (vgl. a. BEAUVOUET, *M.* 53/54, 900) ist nach WINTERSTEIN, STEIN (*H.* 208 [1932], 10, 13) ein Gemisch von Acetylboswellinsäuren und vielleicht freien Boswellinsäuren; aus den Verseifungsprodukten dieses Gemisches wurden viel  $\beta$ -Boswellinsäure<sup>1)</sup> und wenig  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Boswellinsäure<sup>1)</sup> isoliert (W., *St.*, *H.* 208, 19; vgl. a. W., *St.*, *A.* 502 [1933], 226; TROST, *Ann. Chim. applic.* 27, 178; *C.* 1937 II, 3759). [KOBEL]

## g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ .

1. **2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)**, **2-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{18}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 328; E I 144). Verhalten der Salze beim Erhitzen s. u. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANK, *A.* 457, 59. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 592. — Mononatriumsalz. B. Durch Neutralisieren von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung (SCHWENK, *Ch. Z.* 58, 334). Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther (SCHW.). Liefert beim Erhitzen unter 8 mm Druck auf 130—180°  $\beta$ -Naphtholnatrium und wenig  $\beta$ -Naphthol, beim



<sup>1)</sup> Vgl. S. 203 Anm.

Erhitzen im evakuierten Einschlußrohr auf 280°  $\beta$ -Naphtholnatrium und das Natriumsalz der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (SCHW.; vgl. a. LESSER, KRANEPHIL, GAD, B. 58, 2112). — Dinatriumsalz. B. Beim Lösen von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) in überschüssiger 30%iger Natronlauge (SCHW., Ch. Z. 58, 335). Krystalle. Unlöslich in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen im evakuierten Einschlußrohr auf 260° bis auf Bildung von wenig  $\beta$ -Naphthol unverändert. — Monokaliumsalz. B. Aus der Säure und Kaliumcarbonat bei Gegenwart von wenig Wasser (SCHWENK, Ch. Z. 58, 336). Zerfällt erst von ca. 200° an ähnlich wie das Mononatriumsalz.

**2-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$  (H 328). B. Bei der Einw. fester Kohlensäure auf die äther. Suspension der Magnesiumverbindung des 1-Bromnaphthol-(2)-methyläthers bei  $-40^\circ$  (vgl. H 328) (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1499).

**2-Äthoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$  (H 328). B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2-Äthoxy-1-cinnamoyl-naphthalin mit Permanganat in Pyridin unter Kühlung (DILTHEY, LIPPS, B. 56, 2444; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, B. 58, 2835 Ann. 4). — F: 142—143° (D., L.), 147° (F., SCH., B. 58, 2845).

**2-Acetoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 80° (ZETZSCHE, Mitarb., Helv. 9, 184). — Nadeln (aus Wasser). F: 130,5—131,5°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

**2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-i-menthylester**  $C_{22}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$ . B. Aus 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid und l-Menthol in Benzol bei allmählicher Zugabe von Pyridin unter Kühlung (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1499). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°.  $[M]_D^{20} = +20,7^\circ$  (Benzol; c = 5),  $-19,4^\circ$  (Schwefelkohlenstoff; c = 5),  $-68,0^\circ$  (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion bei ca. 20° in verschiedenen Lösungsmitteln: Br., R., Sp.

**2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{12}H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot COCl$ . B. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 2-Methoxy-naphthoesäure-(1) (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1499).

**2-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{13}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot COCl$ . B. Aus 2-Acetoxy-naphthoesäure-(1) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (ZETZSCHE, Mitarb., Helv. 9, 184). — Nadeln (aus Chloroform). F: 140—141°.

**2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . Diese Konstitution kommt dem H 337 beschriebenen 2-Methoxy-naphthoesäure-(x)-amid zu (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692). — B. Beim Erhitzen von 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit 50%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 130—140° (I. G. Farbenind.; Gr. Dyest. C.). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 189° (I. G. Farbenind.; Gr. Dyest. C.).

Ein von KARRER, REBMANN, ZELLER (Helv. 8, 269) durch Verseifung von 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril (?) mit alkoh. Kalilauge dargestelltes Präparat, dem die Verfasser die gleiche Konstitution zuschreiben, schmolz bei 150°.

**2-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692).

**2-Butyloxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{15}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692).

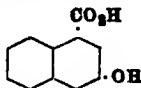
**2-Oxy-naphthoesäure-(1)-nitril, 2-Oxy-naphthonitril-(1), 2-Oxy-1-cyan-naphthalin**  $C_{11}H_7ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Naphthol mit den additionellen Verbindungen aus Knallquecksilber und Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid oder Kaliumjodid in verd. Alkohol (PASSERINI, GRULIS, G. 56, 832, 833). Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)- $\beta$ -oxim beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (P., G. 56, 125). Neben [Naphtho-1'.2':4.5-isoxazol] beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)- $\beta$ -oximacetat im Vakuum auf 120—135° (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, A. 456, 294; vgl. a. PASSERINI, G. 56, 125). Aus [Naphtho-1'.2':4.5-isoxazol] durch Erwärmen mit starkem Alkali oder durch Erhitzen auf mehr als 200° (L., K., R.). — Nadeln (aus Benzol). F: 154—155° (Bräunung) (P.), 157° (L., K., R.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Benzin (L., K., R.). — Beständig beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr (L., K., R.).

**2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril(?), 2-Methoxy-1-cyan-naphthalin(?)**  $C_{12}H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf 2-Methoxy-naphthalin in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung (KARRER, REBMANN, ZELLER, Helv. 8, 268). — Krystalle (aus Ligroin). F: 94°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge eine bei 150° schmelzende Verbindung (s. o. bei 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid).

**2-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-nitril, 2-Acetoxy-1-cyan-naphthalin**  $C_{11}H_9O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-naphthonitril-(1) mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (LENDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, A. 456, 295). — Nadeln (aus Benzin). *F:* 56°.

**x-Nitro-2-oxy-naphthoesäure-(1)-nitril**  $C_{11}H_8O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von x-Nitro-[naphtho-1':2':4,5-isoxazol] mit 2 n-Natronlauge (LENDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, A. 456, 296). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). Schmilzt bei 213—214° unter Verkohlung. Löslich in Benzol. — Natriumsalz. Orangefarben.

**2. 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 3-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_8O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3) mit Kaliumhydroxyd bei 260—280° (ROYLE, SCHEDLER, Soc. 128, 1645) oder des Kaliumsalzes der 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Natriumhydroxyd bei 220—230° (Höchster Farbw., D. R. P. 413836; C. 1925 II, 614; *Frdl.* 16, 297). Aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-naphthoesäure-(1) durch Diazotieren bei 0° und Behandeln mit siedender 30%iger Kupfersulfat-Lösung (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, Am. Soc. 51, 1834). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Läßt sich durch Sublimation reinigen (LEUCK, P., W.). *F:* 239—241° (LEUCK, P., W.), 241—242° (Höchster Farbw.), 242—243° (R., SCH.), 248—249° (korr.) (LESSER, GAD, B. 58, 2553). Schwerer löslich in Wasser als 6- und 7-Oxy-naphthoesäure-(1) (R., SCH.). Löst sich in Äther, verd. Alkohol und Benzol mit purpurblauer Fluorescenz (LEUCK, P., W.). Gibt mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung (LEUCK, P., W.; R., SCH.). — Eine mit überschüssigem Natriumnitrit versetzte sodaalkalische Lösung liefert beim Eintragen in verd. Salzsäure 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(1) (Syst. Nr. 1320) (LESSER, G.). Gibt beim Kuppeln mit 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) einen Farbstoff (Dinatriumsalz: rote Nadeln), der bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in Natronlauge auf dem Wasserbad 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(1) liefert (LESSER, G.). Liefert mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in alkal. Lösung einen dunkelroten Azofarbstoff (Höchster Farbw.). — Natriumsalz. Zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung eine purpurrote Fluorescenz (R., SCH.).



**3-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(1) und Dimethylsulfat (LESSER, GAD, B. 58, 2553). — Nadeln (aus Essigsäure). *F:* 159° (korr.).

**3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(1) und überschüssigem Acetanhydrid in alkal. Lösung (LESSER, GAD, B. 58, 2553). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 169—170° (ROYLE, SCHEDLER, Soc. 128, 1645), 172° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, Am. Soc. 51, 1834), 173—174° (korr.) (LESSER, G.).

**3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Xylol). *F:* 222—223° (korr.) (LESSER, GAD, B. 58, 2553).

**3-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester**  $C_{11}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F:* 91—92° (korr.) (LESSER, GAD, B. 58, 2554). — Liefert mit Schwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff 2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(4,4')-dime-thylester (S. 309).

**3-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{12}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf das Kaliumsalz der 3-Methoxy-naphthoesäure-(1) in Benzol (SHOESMITH, RUBLI, Soc. 1927, 3101). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). *F:* 79°. — Liefert beim Hydrieren in Xylol bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat bei 170° 3-Methoxy-naphthaldehyd-(1).

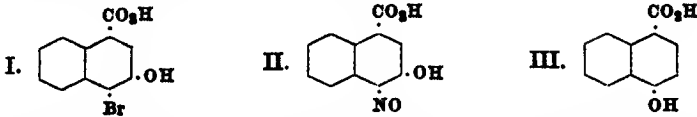
**3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{13}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . *B.* Beim Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(1) in Benzol mit überschüssigem Thionylchlorid (LESSER, GAD, B. 58, 2553). — Krystalle (aus Benzin). *F:* 96—97° (korr.).

**3-Oxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch vorsichtiges Verseifen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-amid mit konz. Kalilauge (LESSER, GAD, B. 58, 2553). Beim Kochen von 3-Oxy-naphthalin-tricarbonsäure-(1.2.4)-amid-(4)-nitril-(1) mit Salzsäure (CHALLENGER, INGOLD, Soc. 128, 2078). — Prismen (aus Wasser). *F:* 209—211° (korr.) (L., G.), ca. 220° (Zers.) (CH., I.). Löslich in Natronlauge, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung (CH., I.). — Beständig in Salzsäure und mäßig konzentrierter Natronlauge; wird durch heiße konzentrierte Natronlauge, geschmolzenes Kaliumhydroxyd oder Natronkalk in  $\beta$ -Naphthol übergeführt (CH., I.). Gibt mit salpত্রiger Säure einen amorphen, intensiv gefärbten Niederschlag (CH., I.). — Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung (CH., I.).

**3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid und Ammoniak in Benzol (LESSER, GAD, B. 58, 2553). — Nadeln (aus Essigsäure oder Methanol). *F:* 180—181° (korr.).

**4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_7O_3Br$ , Formel I. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(1) und Brom in Eisessig (LESSER, GAD, B. 58, 2554). — Nadeln bzw. Tafeln (aus Eisessig). *F:* 231° bis 232° (korr.).

**4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_7O_3N$ , Formel II, ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1320).



**3. 4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_7O_3$ , Formel III (E I 144). *B.* Durch Kalischmelze von Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(4) oder 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) bei 200° (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1677086). Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit heißer Natronlauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373737; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 729). Bei der Einw. von Natronlauge auf 4-Trichloracetyl-naphthol-(1) (HOUBEN, FISCHER, B. 60, 1775). — Krystalle (aus Wasser), die bei langsamem Erhitzen bei 183—184°, im vorgeheizten Bad bei 186—187° unter Zersetzung schmelzen (H., F.).

**4-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 329; E I 144). *B.* Durch Erhitzen von 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge auf 120° oder durch Erhitzen von 4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid mit wäbr. Alkalilaugen (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). — F: 239°.

**4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 330; E I 145). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-nitril mit gesättigter alkoholischer Kalilauge (KARRER, REBMAN, ZELER, *Helv.* 8, 268). Bei der Einw. von Natronlauge auf 4-Trichloracetyl-naphthol-(1)-äthyläther (HOUBEN, FISCHER, B. 60, 1772).

**4-Butyloxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit konzentrierter butylalkoholischer Kalilauge auf 120° oder durch Erhitzen von 4-Butyloxy-naphthoesäure-(1)-amid mit wäbr. Alkalilaugen (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

**4-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester**  $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben 4-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Tetrachlorkohlenstoff in wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge bei Gegenwart von Kupferpulver (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373737; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 729). — Krystalle (aus Methanol). F: 178°. Leicht löslich in Natronlauge und in warmer verdünnter Sodalösung.

**4-Oxy-naphthoesäure-(1)-äthylester**  $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupferpulver in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373737; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 729). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

**4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-l-menthylester**  $C_{22}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus 4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid und l-Menthol in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500). — Krystalle (aus Ligroin). F: 114—115°.  $[M]_D^{20}$ : —313° (Benzol; c = 5), —250° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion bei ca. 20° in Benzol und Chloroform: B., R., Sr.

**4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{12}H_{10}O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 4-Methoxy-naphthoesäure-(1) (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500). —  $Kp_{15}$ : 210—215°.

**4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 330). *B.* Durch Kochen von 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit 40%iger methylalkoholischer Kalilauge (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). — F: 237°. Wird beim Erhitzen mit Alkalilaugen in 4-Methoxy-naphthoesäure-(1) übergeführt.

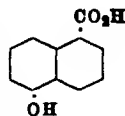
**4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 330). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). — Wird beim Erhitzen mit Alkalilaugen zu 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) verseift.

**4-Butyloxy-naphthoesäure-(1)-amid**  $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1669297, 1676692, 1677086). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°.

**4-Oxy-naphthoesäure-(1)-nitril, 4-Oxy-naphthonitril-(1), 4-Oxy-1-cyan-naphthalin**  $C_{11}H_9ON = HO \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . *B.* Neben 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-nitril beim Behandeln von 1-Äthoxy-naphthalin mit Bromcyan in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Eiskühlung (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 267). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 170°.

**4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-nitril, 4-Äthoxy-1-cyan-naphthalin**  $C_{13}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . *B.* siehe bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 85° (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 268).

**4. 5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 5-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_9O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 330). *B.* Zur Bildung aus Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5) durch Kalischmelze (H 330) vgl. FUSON, *Am. Soc.* 46, 2787. Aus dem Kaliumsalz der 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5) beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 180—230° (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1926, 3242). Neben  $\alpha$ -Naphthol durch Eintragen von [4-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid in geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 280° und kurzes Erhitzen auf 320° (DZIEWONSKI, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 412; *C.* 1929 I, 650). — *F.*: 235° (SH., R.; Dz., K.), 235—236° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 123, 1647).



**5-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 5-Oxy-naphthoesäure-(1) in Alkalilauge bei 40—60° (FUSON, *Am. Soc.* 46, 2787; SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1926, 3242). Beim Umsetzen von 5-Brom-1-methoxy-naphthalin mit Magnesium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Suspension der entstandenen Grignardverbindung (FUSON, *Am. Soc.* 46, 2786). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 227° bis 228,5° (*F.*), 229° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1502), 230° (SH., R., *Soc.* 1927, 3104).

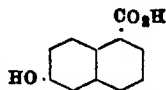
**5-Acetoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . *F.*: 202—203° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 123, 1646; FUSON, *Am. Soc.* 46, 2787 Anm. 22).

**5-Benzoyloxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 241° (DZIEWONSKI, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 413; *C.* 1929 I, 650).

**5-Methoxy-naphthoesäure-(1)-l-menthylester**  $C_{22}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus 5-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid und l-Menthyl in Benzol oder Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1502). — Plättchen (aus Methanol). *F.*: 90,3°.  $[M]_D^{20}$ : —263° (Benzol;  $c = 4,6$ ), —231° (Chloroform;  $c = 4,7$ ). Rotationsdispersion bei ca. 20° in Benzol und in Chloroform: BR., R., SP. Leicht löslich in Ligroin, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroläther.

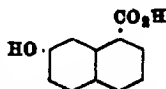
**5-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid**  $C_{11}H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot COCl$ . *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 5-Methoxy-naphthoesäure-(1) mit überschüssigem Thionylchlorid in Benzol (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1926, 3242). — *F.*: 80—81°.  $Kp_{760}$ : 194°. — Liefert beim Hydrieren in Xylol in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat bei 170° 5-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (SH., R., *Soc.* 1926, 3242; 1927, 3104).

**5. 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_9O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 330). *F.*: 208—209° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 123, 1645). Leicht löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und warmem Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform (R., SCH.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ammoniak und schwefliger Säure im Autoklaven auf 200—210° entsteht 6-Amino-naphthoesäure-(1) (HARRISON, R., *Soc.* 1926, 87). — Gibt mit Eisenchlorid in wäbr. Lösung eine dunkelbraune Färbung (R., SCH.). — Das Natriumsalz zeigt in verdünnter wäbrig-alkoholischer Lösung grüne Fluorescenz (R., SCH.).



**6-Acetoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Toluol). *F.*: 209—210° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 123, 1645).

**6. 7-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 7-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_9O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 330). *B.* Durch Alkalischmelze von Naphthalin-dicarbonsäure-(1,8)-sulfonsäure-(2) bei 240—250° oder von [2-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid oberhalb 200° (DZIEWONSKI, GALITZER-OWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 216, 237; *C.* 1926 II, 2818; Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 426; *C.* 1929 I, 650). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). *F.*: 253—254° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 123, 1645), 257° (Dz., K.; Dz., G., K.). Leicht löslich in siedendem Eisessig (Dz., G., K.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ammoniak und schwefliger Säure im



Rohr auf 200—210° entsteht 7-Amino-naphthoesäure-(1) (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 87). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung ein dunkelrotes, alkalilösliches Produkt, das beim Erwärmen mit Säuren oder beim Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln in die Verbindung  $C_{17}H_{10}O_2N_2$  (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3594) übergeht (Dz., STOLYKHO, *B.* 57, 1545; Dz., G., K.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäBr. Lösung eine braune Färbung (H., R.). — Das Natriumsalz zeigt in wäBrig-alkoholischer Lösung grüne Fluorescenz (R., SCH.).

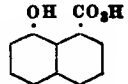


**7-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 7-Oxy-naphthoesäure-(1) und Dimethylsulfat in Natronlauge (DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 238; *C.* 1926 II, 2818). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 167,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin. —  $AgC_{12}H_9O_3$ . Nadeln (aus Alkohol).

**7-Acetoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 221—222° (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* 128, 1645; DZIEWONSKI, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 427; *C.* 1929 I, 660).

**7-Benzoyloxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 7-Oxy-naphthoesäure-(1) oder auf [2-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid in Natronlauge (DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 238; *C.* 1926 II, 2818; Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 423; *C.* 1929 I, 660). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). *F.*: 196—197° (Dz., K.).

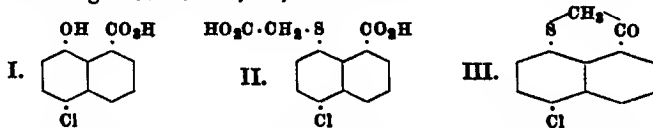
**7. 8-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_8O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 331). *B.* Aus dem Anhydrid der Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. Nr. 2745) bei der Alkalischmelze bei 220—230°, beim Erhitzen mit 50%iger Natronlauge auf 230—250° oder beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge, Abdestillieren des Methanols und Erhitzen auf 130—150° (CASSELLA & Co., D.R.P. 459404; *C.* 1928 II, 1620; *Frdl.* 16, 1809; I. G. Farbenind., E. P. 276126; *F.* P. 620718; *C.* 1929 I, 2695). — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure einen dunkelroten Farbstoff (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500).



**8-Methoxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben dem Methyl-ester beim Schütteln des Lactons der 8-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Dimethylsulfat in Alkalilauge unter Eiskühlung (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500). — Nadeln (aus Benzol), die beim Aufbewahren ihren Glanz verlieren. *F.*: 162—163° (korr.).

**8-Methoxy-naphthoesäure-(1)-methyl-ester**  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 51—52° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500).

**8-Methoxy-naphthoesäure-(1)-l-menthyl-ester**  $C_{22}H_{30}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Bei 42-stdg. Erhitzen von 8-Methoxy-naphthoesäure-(1) mit l-Menthol und etwas Chlorwasserstoff auf 120° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1500). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 96—96,5°.  $[M]_D^{20}$ : —130° (Benzol;  $c = 5$ ), —156° (Alkohol;  $c = 5$ ), —115° (Schwefelkohlenstoff;  $c = 5$ ) (BR., R., SP.; s. a. R., SP., BR., *Soc.* 1929, 2516). Rotationsdispersion bei ca. 20° in verschiedenen Lösungsmitteln: BR., R., SP.

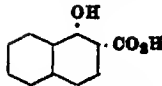


**5-Chlor-8-oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_7O_3Cl$ , Formel I. *B.* Durch Erhitzen des Anhydrids der 5-Chlor-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8) mit 50%iger Natronlauge auf 230—250° unter Druck (I. G. Farbenind., *F.* P. 620718).

**5-Chlor-8-carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(1), S-[4-Chlor-8-carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure**  $C_{12}H_7O_4SCl$ , Formel II. *B.* Durch Xanthogenieren von diazotierter 5-Chlor-8-amino-naphthoesäure-(1) und Umsetzen der erhaltenen 5-Chlor-8-mercapto-naphthoesäure-(1) mit Chloressigsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 484358; *C.* 1930 I, 741; *Frdl.* 16, 514). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—175° 7-Chlor-3-oxo-1-thia-perinaphthindan (Formel III; Syst. Nr. 2466).

**x-Brom-8-carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(1), S-[x-Brom-8-carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure**  $C_{12}H_7O_4SBr$  =  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot Br \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf 8-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure (E I 10, 145) in Eisessig (I. G. Farbenind., D.R.P. 484358; *C.* 1930 I, 741; *Frdl.* 16, 513). — *F.*: 230°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—180° x-Brom-3-oxo-1-thia-perinaphthindan (Syst. Nr. 2466).

8. **1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)**, **1-Oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 331; E I 145). *B.* Aus dem Nitril durch Erhitzen mit verd. Alkalilauge (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; Schweiz. P. 129303; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1 677086). Aus dem Natriumsalz der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Kalischnmelze bei 200—220° (I. G. Farbenind.; Gr. D. C.). Als Nebenprodukt beim Erwärmen von 1-Oxy-3,4-dihydro-naphthoesäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1296) mit einem Gemisch aus Natrium, Cyclohexanol und Natriumcyclohexanolat auf 190—200° (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1289). — F: 188° (H., Go.). Phosphorescenz erstarrter Schmelzen aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Borsäure: TIEDE, RAGOSS, B. 56, 659.



Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 59. Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr oder besser in Eisessig-Salzsäure in Gegenwart von kolloidem Platin 1-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1290). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorochlorid im Überschuß auf 210° 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid und wenig 1-Chlor-2-trichlormethyl-naphthalin (KUHN, ALBRECHT, A. 465, 284). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Ammoniak und schwefeliger Säure entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin (HARRISON, ROYLE, Soc. 1926, 86). Gibt mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupfer in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-naphthalin-dicarbonensäure-(1,3), Bis-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-keton und einen Tri-naphthylmethanfarbstoff; bei starker Verdünnung und Verwendung von Kalilauge an Stelle von Natronlauge wird die Farbstoffbildung zurückgedrängt (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 356772, 373736; C. 1923 IV, 593; Frdl. 14, 727, 728). Liefert mit Benzotrchlorid beim Erhitzen auf 100—120° oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 1-Oxy-4-benzoyl-naphthoesäure-(2) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 378906; C. 1923 IV, 593; Frdl. 14, 469). Beim Verrühren mit Benzotrchlorid, Natronlauge und etwas Kupfer entsteht ein Triphenylmethanfarbstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 355115; C. 1923 II, 483; Frdl. 14, 726). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 591. — Verwendung zur mikroanalytischen Bestimmung von Kalium-, Ammonium- und Magnesium-Ionen: ROSENTHALER, Mikroch. 2, 30; C. 1924 II, 1247. — Eisen(II)-salz. Spaltet bei der Autoxydation Kohlendioxyd ab (ZETSCHE, A. 435, 239).

**1-Methoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 332; E I 145). *B.* Beim Verseifen des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (FROELICHER, COHEN, Soc. 121, 1656; BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1501). Durch Erhitzen des Amids mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1 677086). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei -5° bis -8° 4-Nitro-1-methoxy-naphthoesäure-(2) (FR., C.). — Kaliumsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). (FR., C.).

**1-Acetoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 332; E I 145). Schmilzt nach HÜCKEL, GOTH (B. 57, 1289 Anm. 14) bei 143° wie das Präparat von JACOBSON, GHOSH (Soc. 107, 432 Anm.; E I 146), nach EISTERT (B. 69 [1936], 1079) bei 158° wie die Präparate von SCHMITT, BURKARD (B. 20, 2700; H 332) und WEIL, HEERDT (B. 55, 227; E I 146).

**1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 332; E I 146). *B.* Konnte durch Behandeln von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Methanol und Schwefelsäure nach SCHMITT, BURKARD (B. 20 [1887], 2700; H 332) nicht erhalten werden (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1289). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) bei der Einw. von Diazomethan (H., G.. B. 57, 1289). — F: 78°.

**1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 146). *B.* Beim Kochen des Dinatriumsalzes der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Dimethylsulfat in Xylol (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1501). Man versetzt eine Lösung von 1 Mol 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in 3 Mol Dimethylsulfat bei 120° mit 3 Mol 50%iger Natronlauge und kocht 2 Stdn. (FROELICHER, COHEN, Soc. 121, 1657).

**1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester**  $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Schütteln von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Dimethylsulfat und Natronlauge und Kochen des entstandenen Methyläthers mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 197). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{14}$ : 184—185°.  $D_4^{17}$ : 1,1486.  $n_D^{17}$ : 1,5818;  $n_D^{20}$ : 1,5892;  $n_D^{25}$ : 1,6096;  $n_D^{30}$ : 1,6291.

**1-Oxy-naphthoesäure-(2)-1-menthylester**  $C_{21}H_{34}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid durch Umsetzung mit 1-Menthol (RULE, SPENCE, BRETSCHER, Soc. 1929, 2522). — Krystalle (aus Alkohol) mit starker Triboluminescenz. F: 106,5—107°



(korr.). Gleicht in der Löslichkeit dem 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester.  $[M]_D^{20}$ : +318° (Benzol;  $c = 5$ ), +282° (Chloroform;  $c = 5$ ), +270° (Alkohol;  $c = 0,5$ ). Rotationsdispersion der Lösungen in Benzol, Chloroform, Alkohol und Alkohol + Kaliumäthylat bei ca. 20°. B., Sr., Br.

**1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester**  $C_{28}H_{40}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (E I 146).  $Kp_{0,02}$ : 172—174° (BRETSCHER, RULE, SPENCER, *Soc.* 1928, 1501).  $D_{20}^{20}$ : 1,0237.  $[M]_D^{20}$ : —223,8° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 98°. B., R., Sr.

**1-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 333). B. Durch etwa 1-stdg. Erhitzen von 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 2 Tln. Kaliumhydroxyd und 1 Tl. Wasser auf 160° (I. G. Farbenind., F. P. 636489). — F: 202°.

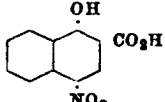
**1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Natriumsalz der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit ca. 60%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 100—120° (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1677086). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 156—157°. — Liefert beim Erhitzen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Methoxy-naphthoesäure-(2).

**1-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Kochen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Natronlauge (I. G. Farbenind., D. R. P. 482438; C. 1929 II, 3186; *Frdl.* 16, 492). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°.

**1-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Kaliumhydroxyd und Benzylalkohol auf 100—120° (I. G. Farbenind., E. P. 296010; C. 1929 I, 2696). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). Schmilzt bei 145—160°.

**1-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 1-Oxy-naphthonitril-(2), 1-Oxy-2-cyan-naphthalin, 2-Cyan-naphthol-(1)**  $C_{11}H_7ON = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Naphthol mit den additionellen Verbindungen aus Knallquecksilber und Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid oder Kaliumjodid in verd. Alkohol (PASSERINI, GRULIS, *G.* 56, 834). Aus dem Natriumsalz der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen für sich unter Zusatz von Sand, mit Natriumformiat, Natriumacetat oder mit Kaliumhydroxyd und Paraffin auf 140° (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; Schweiz. P. 129303; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1677086). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179° (I. G. Farbenind.; Grasselli Dyestuffs Corp.), 171—172° (P., GRU.). — Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen (I. G. Farbenind.; Grasselli Dyestuffs Corp.).

**4-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel

(H 333; E I 147). B. Beim Kochen von 4-Nitro-1-methoxy-naphthoesäure-(2) mit starker Jodwasserstoffsäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1657). —  Gelbe Nadeln. F: 214°.

**4-Nitro-1-methoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Nitrierung von 1-Methoxy-naphthoesäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei —5° bis —8° (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1657). — Bläßgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 195—196°. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und heißem Eisessig.

**1-Carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(2), S-[2-Carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure**  $C_{13}H_{11}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintragen von [1-Carboxymethylmercapto-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure in 90—94%ige Schwefelsäure bei 20—30° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 439290; C. 1927 I, 1368; *Frdl.* 15, 616). — Krystalle (aus Wasser). F: 144° bis 145°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat und Versetzen der entstandenen Acetylverbindung mit 10%iger Natronlauge 3-Oxy-6.7-benzo-thio-naphthen (Syst. Nr. 2388; vgl. E I 17, 71).

**9. 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 333; E I 147). B. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das Natriumsalz des  $\beta$ -Naphthols in  $\beta$ -Naphthol unter 14—20 Atm. bei 225—250° (BAYER & Co., D. R. P. 423034; C. 1926 I, 1717; *Frdl.* 15, 295). Neben 6-Oxy-naphthoesäure-(2) bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das Kaliumsalz des  $\beta$ -Naphthols im Autoklaven bei 170—230° (I. G. Farbenind., D. R. P. 436524; C. 1927 I, 182; *Frdl.* 15, 298; E. P. 257815; F. P. 610670; A. P. 1593816; vgl. indessen SCHWENK, *Ch. Z.* 58, 335). Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) im Rohr auf 250—260° (SCHWENK, *Ch. Z.* 58, 335; C. 1929 II, 572; Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, D. R. P. 485274; C. 1930 I, 2798; *Frdl.* 16, 491; vgl. LESSER, KRANPEHL, GAD, *B.* 58, 2112).

Fast farblos (STROHBACH, *B. 84* [1901], 4143; vgl. dazu LESSER, KRANZFUHL, GAD, *B. 58*, 2115). F: 222—223° (korr.) (L., KR., G.). Ultraviolett-Absorption der Säure und ihres Natriumsalzes: LEY, *Ph. Ch. 94*, 415. Erstarrte Schmelzen aus Borsaure und wenig 3-Oxy-naphthoesäure-(2) zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung gelbgrünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B. 56*, 659).

Die Säure sowie ihr Natriumsalz werden von Eisenchlorid in siedender wässriger Lösung zu 2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(3.3') oxydiert (STANLEY, ADAMS, *B. 48*, 1037). Liefert beim Kochen mit Natriumkobalt(III)-nitrit in Alkohol das Kobaltsalz der Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1320) (MORGAN, SMITH, *Soc. 119*, 709). Wird in alkal. Lösung weder durch  $Na_2S_2O_4$  noch durch Stannite reduziert (FRIES, *B. 58*, 2847 Anm. 7). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf das Kaliumsalz in Benzol unterhalb 25° entsteht das Chlorid; beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid auf 90—110° erhält man 4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (FR., *B. 58*, 2848). Liefert beim Erwärmen in Nitrobenzol mit 1,2 Mol Chlorsulfonsäure auf 40—50° und Lösen in Wasser 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (vgl. E I 147), mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 50—60° und Lösen in Wasser 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7) (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 527, 531; *C. 1928* II 45.), Gibt beim Erhitzen mit wenig Wolframtrioxyd oder Vanadiumpentoxyd  $\gamma$ -Dinaphthoxanthon (Syst. Nr. 2473) (CLEMO, SPENCE, *Soc. 1928*, 2819). Liefert mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in Natronlauge bei 60° 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(3) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908, 418034; *C. 1922* IV, 593; 1925 II, 2095; *Frdl.* 14, 469; 15, 299). Kondensiert sich mit Formaldehyd in Eisessig (HOSAEUS, *B. 25* [1892], 3215; STROHBACH, *B. 84* [1901], 4163; BRASS, SOMMER, *B. 61*, 999) oder in alkal. Lösung (BR., S., *B. 61*, 997) zu 2,2'-Dioxy-1.1'-dinaphthylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. Nr. 1173). Überführung in ein Harz durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Autoklaven auf 130—140°: Höchster Farb., D.R.P. 358401; *C. 1922* IV, 956; *Frdl.* 14, 1160. Bei Einw. von Pyroboraacetat (E II 2, 175) in Acetanhydrid entsteht ein citronengelber Boressigsäureester (DIMROTH, *A. 446*, 106).

3-Oxy-naphthoesäure-(2) dient in Form ihres Anilids (Naphthol AS) zur Herstellung der Naphthol AS-Farbstoffe, die auf Grund ihrer Echtheit und der Einfachheit ihrer Farbweise zu den wichtigsten Entwicklungsfarbstoffen gehören; vgl. dazu auch H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband [Berlin 1935], S. 35—40; SEIDENFADEN, *Melliand Textilb.* 28 [1947], 20; vgl. ferner die Angaben bei 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (Syst. Nr. 1647) und den weiteren Arylamiden der 3-Oxy-naphthoesäure-(2). Beispiele für die Verwendung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) als Knüpfungskomponente in Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 346250; *C. 1922* II, 445; *Frdl.* 14, 975; CASSELLA & Co., D.R.P. 402502; *C. 1924* II, 2420; *Frdl.* 14, 1027; I. G. Farbenind., D.R.P. 451231; *Frdl.* 15, 888. Verwendung von Salzen der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Triphenylmethanfarbstoffbasen als Druckfarben: I. G. Farbenind., MEYER, D.R.P. 468181; *Frdl.* 16, 836.

$Be(C_{11}H_7O_2)_2$ . Gelblicher Niederschlag. Geht bei längerem Erhitzen auf 125° in das Salz  $Be(C_{11}H_7O_2)_2$  über (BODFORSS, *Ph. Ch. 130*, 85). — Uranylals  $UO_2(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Braune Krystalle, die sich gegen 200° zersetzen (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 273). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

3-Methoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (E I 147). *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, FRÜHLING, *A. 422*, 197). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135° (FRIES, SCHIMMELSCMIDT, *B. 58*, 2839). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AU., FR.). — Geht bei der Destillation unter normalem Druck in 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester über (FRIES, SCH.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in Acetanhydrid bei —5° bis —3° ein Gemisch von Nitroderivaten, aus dem durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig 7-Amino-3-methoxy-naphthoesäure-(2) erhalten wurde (FROELICHER, COHEN, *Soc. 121*, 1655, 1658).

3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{12}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 335). Die Lösung in Essigsäure gibt beim Kochen mit Paraformaldehyd und Salzsäure ein sodalcalisches Harz (Höchster Farb., D.R.P. 357758; *C. 1922* IV, 956; *Frdl.* 14, 1159).

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (H 335; E I 147). *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) durch Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (LESSER, KRANZFUHL, GAD, *B. 58*, 2116). — F: 178° (BRASS, SOMMER, *B. 61*, 1002), 184—186° (korr.) (L., KR., G.). — Die Suspension in Benzol liefert beim Kochen mit Thionylchlorid und nachfolgenden Sättigen der Lösung mit Ammoniak unter Eiskühlung 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid (L., KR., G.).

3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2)  $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (E I 148). Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (KOTZ.) (LESSER, KRANZFUHL, GAD, *B. 58*, 2116).

3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{14}H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol

(FRIES, B. 58, 2849). — Krystalle. F: 141°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 335; E I 148). B. Bei der Destillation von 3-Methoxy-naphthoesäure-(2) unter gewöhnlichem Druck (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, B. 58, 2838). — F: 75—76° (korr.) (LESSER, KRANEPFUHL, GAD, B. 58, 2115). — Liefert mit Schwefeldichlorid in Chloroform 2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester (S. 309) (L., G., B. 58, 973). Gibt mit Opiansäuremethylester beim Einleiten von Bromwasserstoff in die äther. Lösung bei 0° 6,7-Dimethoxy-3-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-phthalid (Syst. Nr. 2626) (STOSIUS, M. 43, 46). Bei der Kondensation mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Äther unter Einleiten von Chlorwasserstoff erhält man 3-Oxy-4-[ $\alpha$ -chlor-4-dimethylamino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester-hydrochlorid (Syst. Nr. 1911) (REBER, KRAMARSIC, B. 62, 478, 480). — Die Salze  $NaC_{13}H_9O_3$ ,  $KC_{13}H_9O_3$ ,  $RbC_{13}H_9O_3$ ,  $Cd(C_{13}H_9O_3)_2$ , sowie das Silber- und Quecksilbersalz sind gelb (L., KR., G.).

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 335; E I 148). B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in methylalkoholischer Kalilauge (LESSER, KRANEPFUHL, GAD, B. 58, 2119). — F: 49° (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, B. 58, 2838), 52° (WAHL, C. r. 206 [1938], 521), 63—65° (korr.) (L., KR., G.).  $Kp_{11}$ : 197—198° (L., KR., G.);  $Kp_{15}$ : 191° (FR., SCH.).

**3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{15}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei kurzem Erhitzen von 3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid mit Methanol (FRIES, B. 58, 2849). — Blättchen. F: 60°.

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester**  $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 335; E I 148). Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (LEY, Ph. Ch. 94, 438). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und Natriumäthylat-Lösung: LEY, Ph. Ch. 94, 414.

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester**  $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Dickflüssiges Öl. F: ca. 18° (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 197).  $Kp_{15}$ : 208,5°.  $D_4^{17}$ : 1,1616.  $n_D^{17}$ : 1,5934;  $n_D^{17}$ : 1,6009;  $n_D^{17}$ : 1,6224;  $n_D^{17}$ : 1,6431.

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylester**  $C_{21}H_{26}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Bei der Umsetzung des Säurechlorids mit l-Menthol (RULE, SPENCE, BRETSCHER, Soc. 1929, 2522). Durch Erhitzen einer Mischung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit l-Menthol und wenig Natrium (R., Sp., BR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119,5° (korr.).  $[M]_D^{20}$ : +351° (Benzol; c = 5), +250° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol und Chloroform bei ca. 20°: R., Sp., BR. Zeigt Triboluminescenz. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Alkohol.

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-l-menthylster**  $C_{22}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (E I 148).  $[M]_D^{20}$ : -123° (Chloroform; c = 5) (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1503). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 98° und der Lösung in Chloroform bei 20°: BR., R., Sp., Soc. 1928, 1502.

**3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]**  $C_{16}H_{20}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aciditätskonstante  $k_w/k_b$  bei 25°: FENWICK, GILMAN, J. biol. Chem. 84, 617.

**3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-[ $\gamma$ -diäthylamino-propylester]**  $C_{20}H_{24}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aciditätskonstante  $k_w/k_b$  bei 25° (aus dem  $p_H$  wäßr. Lösungen des Hydrochlorids):  $2,38 \times 10^{-10}$  (FENWICK, GILMAN, J. biol. Chem. 84, 616, 624).

**3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-[ $\gamma$ -dibutylamino-propylester]**  $C_{24}H_{28}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Aciditätskonstante  $k_w/k_b$  (aus dem  $p_H$  wäßr. Lösungen des Hydrochlorids):  $1,20 \times 10^{-8}$  (FENWICK, GILMAN, J. biol. Chem. 84, 616, 624).

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid, 3-Oxy-naphthoyl-(2)-chlorid**  $C_{11}H_7O_2Cl = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$  (H 336). B. Beim Eintragen des Kaliumsalzes der 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) in eine Mischung von Thionylchlorid und Benzol unterhalb 25° (FRIES, B. 58, 2848). — F: 95° bis 96° (korr.) (LESSER, KRANEPFUHL, GAD, B. 58, 2115), 99° (FR.). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton (FR.). — Zersetzt sich leicht an feuchter Luft (FR.).

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid**  $C_{13}H_9O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . B. Beim Kochen von 3-methoxy-naphthoesäurem Kalium mit Thionylchlorid in Benzol (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, B. 58, 2839). — Blägelgelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 57°.  $Kp_{17}$ : 200°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Benzin.

**3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid**  $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von 3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (FRIES, B. 58, 2849). — Nadeln (aus Benzin). F: 65°.

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 336). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Säurechlorids in Benzol (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2116; FRIES, *B.* 58, 2848). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitril bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° (L., KR., G., *B.* 58, 2119). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 217—218° (korr.) (L., KR., G.), 217° (Fr.). — Gibt mit Chlorameisensäure-äthylester in Pyridin 2.4-Dioxo-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-(1.3-oxazin)] (Syst. Nr. 4298) (Fr.).

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid**  $C_{13}H_{11}O_2N = HO \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) mit Thionylchlorid in Benzol und Einleiten von Ammoniak in das Reaktionsgemisch unter Kühlung, neben 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2116). Bei längerem Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid mit Eisessig (L., KR., G.). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 203—205° (korr.). Ist in Alkohol und Aceton leichter, in Eisessig schwerer löslich als 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid.

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-naphthoesäure-(2) in Benzol mit Thionylchlorid und nachfolgenden Einleiten von Ammoniak unter Eiskühlung (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2120). Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-amid mit Dimethylsulfat und Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 482438; *C.* 1929 II, 3186; *Frdl.* 16, 492). — Nadeln (aus verd. Methanol), Tafeln (aus Aceton). F: 170° (I. G. Farbenind.; CLEMO, SPENCE, *Soc.* 1928, 2818), 172—173° (L., KR., G.). — Beim Kochen mit Thionylchlorid entsteht 3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-nitril (L., KR., G.).

**3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$  (vgl. H 336). Die von ANSCHÜTZ (H 336) beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 192° war vermutlich ein Gemisch von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2116 Anm. 31). — *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid und Acetylchlorid in Pyridin (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2117). Neben 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid beim Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) mit Thionylchlorid in Benzol und Einleiten von Ammoniak in das Reaktionsgemisch unter Kühlung (L., KR., G., *B.* 58, 2116). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 185° (korr.). Ist in Alkohol und Aceton schwerer, in Eisessig leichter löslich als 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid. — Lagert sich beim Erwärmen oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise, bei längerem Kochen mit Eisessig vollständig in 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid um. Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-nitril.

**3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid**  $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid, 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid oder 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid mit überschüssigem Acetanhydrid (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.).

**3-Carbäthoxyoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_9O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Eintragen des Chlorids in konz. Ammoniak (FRIES, *B.* 58, 2849). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol unterhalb 60°). — Liefert beim Erhitzen über 100° oder beim Kochen mit Eisessig 2.4-Dioxo-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-(1.3-oxazin)] (Syst. Nr. 4298).

**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 3-Oxy-naphthonitril-(2), 3-Oxy-2-cyan-naphthalin**  $C_{11}H_9ON = HO \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . *B.* Beim Verseifen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-nitril mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge unter Eiskühlung (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2119). — Stäbchen (aus Eisessig, Methanol oder Alkohol). F: 188—189° (korr.). Leicht löslich in Alkohol. —  $KC_{11}H_9ON$ . Intensiv gelb (L., KR., G., *B.* 58, 2121). —  $AgC_{11}H_9ON$ . Grüngelb (L., KR., G., *B.* 58, 2121).

**3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 3-Methoxy-2-cyan-naphthalin**  $C_{13}H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-amid mit Thionylchlorid (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2120). Beim Erhitzen des Silbersalzes des 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitrils mit überschüssigem Methyljodid und etwas Methanol im Rohr im Wasserbad (L., KR., G., *B.* 58, 2121). — Tafeln (aus Methanol). F: 132—133° (korr.).

**3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 3-Acetoxy-2-cyan-naphthalin**  $C_{13}H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid mit Thionylchlorid (LESSER, KRANFUHL, GAD, *B.* 58, 2118). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 118° (korr.).

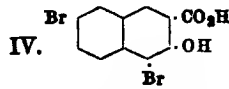
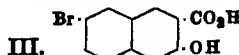
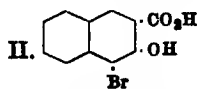
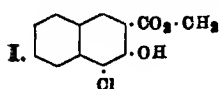
**3-Oxy-naphthoesäure-(2)-azid**  $C_{11}H_9O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-hydrazid (H 336) mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung (FRIES, *B.* 58, 2849). — Gelbe Blättchen (aus Benzin). Schmilzt bei 133° und explodiert dann. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, löslich in Benzin. — Liefert beim Kochen in Benzol [3-Oxy-naphthyl-(2)]-isocyanat (Syst. Nr. 1858).

**4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{13}H_9O_2Cl$ , Formel I. Gelbe Nadeln. F: 116° (FRIES, *B.* 58, 2848).

**4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid**  $C_{11}H_7O_2Cl_2 = HO \cdot C_{10}H_6Cl \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Thionylchlorid auf 90–110° (FRIES, *B.* 58, 2848). — Gelbe Krystalle (aus Benzin). *F.*: 128°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Benzin.

**4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_7O_2NCl = HO \cdot C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot NH_2$ . Gelbe Krystalle. *F.*: 225° (FRIES, *B.* 58, 2849).

**4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_2Br$ , Formel II (H 337). *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) mit 1,1 Mol Brom in Wasser (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 531; *C.* 1928 II, 45). — *F.*: 241–242° (korr.) (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2117). — Gibt mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad 4.7-Dibrom-3-oxy-naphthoesäure-(2) (FRIES, *B.* 58, 2850). Liefert beim Kuppeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin einen gelben Farbstoff, der sich beim Kochen mit organischen Lösungsmitteln zersetzt (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* 50, 317).



**4-Brom-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_9O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2117). — Tafeln (aus Eisessig). *F.*: 183° (korr.).

**4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{12}H_9O_4Br = HO \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Brom in Eisessig, anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2120). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 115° (korr.). — Die Salze  $NaC_{12}H_8O_4Br$ ,  $KC_{12}H_7O_4Br$ ,  $RbC_{12}H_6O_4Br$  und  $Cd(C_{12}H_5O_4Br)_2$  sind intensiv gelb.

**4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_7O_2NBr = HO \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Aufbewahren von 4-Brom-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid in 2 Mol 10%iger methylalkoholischer Kalilauge unter Luftabschluss (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2118). — Gelbe Tafeln (aus Aceton oder Eisessig). *F.*: 258–259° (korr.). —  $KC_{11}H_6O_2NBr$ . Intensiv gelb.

**4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid**  $C_{13}H_{10}O_4NBr = HO \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid beim Erhitzen auf 206° oder bei längerem Erwärmen mit Eisessig (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2118). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig, Methanol oder Alkohol). *F.*: 204–206° (korr.).

**4-Brom-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{12}H_9O_4NBr = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen einer Suspension von 4-Brom-3-acetoxy-naphthoesäure-(2) in Benzol mit Thionylchlorid und nachfolgenden Sättigen der Lösung mit Ammoniak unter Eiskühlung (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2117). — Nadeln (aus Aceton). — Geht beim Erhitzen auf 206° oder bei längerem Erhitzen mit Eisessig in 4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-acetylamid über.

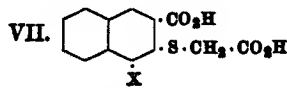
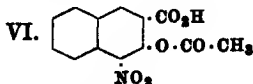
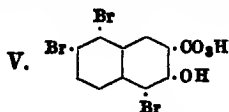
**7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_2Br$ , Formel III. *B.* Aus 4.7-Dibrom-3-oxy-naphthoesäure-(2) durch Kochen mit Zinn(II)-chlorid und wäbrig-alkoholischer Salzsäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 396519; *C.* 1924 II, 2791; *Frdl.* 14, 1021) oder durch Erhitzen der Alkalisalze mit Alkalisulfiten und Sodalösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 549840; *C.* 1922 II, 617; *Frdl.* 19, 790). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 260–261° (unkorr.) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron), 262° (I. G. Farbenind.).

**4.7-Dibrom-3-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_5O_4Br_2$ , Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Brom und Eisessig auf dem Wasserbad (FRIES, *B.* 58, 2850). — Gelbe Nadeln. *F.*: 246° (Zers.) (Fr.). — Reduktion s. bei der vorangehenden Verbindung. Liefert bei weiterer Bromierung in heißem Eisessig 4.7.8-Tribrom-3-oxy-naphthoesäure-(2); in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 2.2.4.4.7.8-Hexabrom-1-acetoxy-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin<sup>1)</sup> (Fr., *B.* 58, 2851; Fr., SCHIMMELSCHMIDT, *A.* 484 [1930], 281). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich (Fr.).

**4.7.8-Tribrom-3-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_3O_4Br_3$ , Formel V. *B.* Bei Einw. von Brom in heißem Eisessig auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) oder auf 4.7-Dibrom-3-oxy-naphthoesäure-(2) (FRIES, *B.* 58, 2851; Fr., Sch., *A.* 484 [1930], 260). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 320° (Fr.; Fr., Sch.). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Xylol, Eisessig und Aceton, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln (Fr., Sch.). — Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 3.4-Dibrom-phthalsäure (Fr., Sch.).

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. 1930] beschrieben und wird im Ergänzungswerk III abgehandelt.

4-Nitro-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{13}H_9O_5N$ , Formel VI. B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf nicht näher beschriebene 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) in Eisessig (DEIKWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 530; C. 1928 II, 45). — Grüngelbe Nadeln (aus Xylol). F: 235°.



3-Carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(2), S-[3-Carboxy-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure  $C_{13}H_{10}O_4S$ , Formel VII (X = H) (E I 149). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, anschließenden Behandeln mit Sulfurylchlorid oder mit Brom und Eisessig und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 7-Chlor- bzw. 7-Brom-3-oxy-5.6-benzo-thionaphthen (Syst. Nr. 2388) (Höchster Farbw., D.R.P. 414260; C. 1925 II, 773; *Frdl.* 15, 602).

4-Chlor-3-carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(2), S-[1-Chlor-3-carboxy-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure  $C_{13}H_9O_4SCl$ , Formel VII (X = Cl). B. Man führt 4-Chlor-3-amino-naphthoesäure-(2) nach SANDMEYER in 3.4-Dichlor-naphthoesäure-(2) über und erhitzt diese mit Thioglykolsäure, Kalilauge und Kupfer(I)-oxyd im Rohr auf 130—135° (I. G. Farbenind., D.R.P. 456864; *Frdl.* 15, 623). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen und Oxydieren mit Kaliumeisen(III)-cyanid einen blauen Küpenfarbstoff.

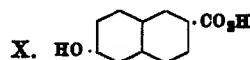
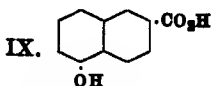
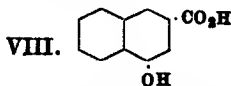
10. 4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-naphthoesäure-(2)  $C_{11}H_8O_3$ , Formel VIII. B. Durch Diazotieren von 4-Amino-naphthoesäure-(2) und Verkochen in 60%iger Schwefelsäure bei 90—100° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653). — Nadeln (aus Wasser). F: 182° bis 183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine goldfarbene Trübung.

4-Acetoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf 4-Oxy-naphthoesäure-(2) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 167—168°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heißem Toluol, schwer in Benzol.

11. 5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-naphthoesäure-(2)  $C_{11}H_8O_3$ , Formel IX (H 337). B. Beim Erhitzen von Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) mit 25%iger Kalilauge im Autoklaven auf 260° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1652). — F: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser.

5-Acetoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf 5-Oxy-naphthoesäure-(2) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214—215°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heißem Toluol, schwer in Benzol.

5-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester  $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 150—151° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1654). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.



12. 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-naphthoesäure-(2)  $C_{11}H_8O_3$ , Formel X. B. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf  $\beta$ -Naphthol-Kalium im Autoklaven bei 170—230°, neben 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 436524; C. 1927 I, 182; *Frdl.* 15, 298; E. P. 257815; F. P. 610670; A. P. 1593816; vgl. indessen SCHWENK, *Ch. Z.* 53, 335; C. 1929 II, 573). Durch Erhitzen von Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(6) mit 25%iger Kalilauge im Autoklaven auf 260° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1652). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 235° (unkorr.) (I. G. Farbenind., D.R.P. 436524), 245° (unkorr.) (I. G. Farbenind., E. P. 257815; F. P. 610670; A. P. 1593816), 240—241° (B., R.), 242—244° (CASON, *Am. Soc.* 63 [1941], 831). Unzersetzt sublimierbar (I. G. Farbenind.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser (B., R.). Die alkal. Lösung zeigt starke blaue

(I. G. Farbenind.) bzw. purpurrote (B., R.) Fluorescenz. Gibt mit Eisenchlorid nach BUTLER, ROYLE eine orangefarbene, nach I. G. Farbenind. eine dunkelbraune Färbung. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 40—80° 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) und 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (I. G. Farbenind., D.R.P. 500366; *Frdd.* 17, 709). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 20—50° und Spaltung der entstandenen 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5,7) durch Verdünnen mit Wasser und nachfolgendes Erwärmen erhält man 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (I. G. Farbenind., D.R.P. 473218; *C.* 1929 II, 353; *Frdd.* 16, 493). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Ammoniak und schwefliger Säure auf 200—210° im Autoklaven entsteht 6-Amino-naphthoesäure-(2) (HARRISON, R., *Soc.* 1926, 87). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 461648; *C.* 1928 II, 714; *Frdd.* 16, 966.

**6-Methoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der Magnesiumverbindung des 6-Brom-2-methoxy-naphthalins beim Behandeln mit festem Kohlendioxyd (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 209°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich schwer in Benzol, mäßig in Alkohol, leicht in Eisessig.

**6-Acetoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 6-Oxy-naphthoesäure-(2) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1654). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 221—223°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heißem Toluol, schwer in Benzol.

**6-Oxy-naphthoesäure-(2)-Äthylester**  $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). *F:* 111—112° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1654). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

**6-Methoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid**  $C_{13}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 6-Methoxy-naphthoesäure-(2) mit Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2841). — Prismen (aus Benzin). *F:* 101°.

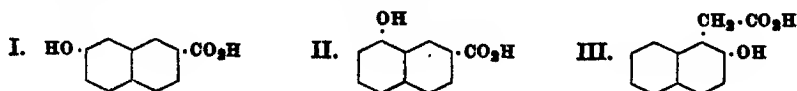
**6-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-chlorid und Ammoniak (I. G. Farbenind., D.R.P. 482438; *Frdd.* 16, 492). — Blättchen. *F:* 209° (unkorr.).

**6-Methoxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 6-Methoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und Ammoniak (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2841). — Spieße (aus verd. Alkohol). *F:* 216° (FR., SCH.), 224° (unkorr.) (I. G. Farbenind., D.R.P. 482438; *Frdd.* 16, 492). — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung 6-Amino-2-methoxy-naphthalin (I. G. Farbenind.).

**6-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2)-amid**  $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid mit Benzylchlorid in Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 482438; *Frdd.* 16, 492). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F:* 198°. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung 6-Amino-2-benzoyloxy-naphthalin.

**13. 7-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 7-Oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_3$ , Formel I (H 337). *B.* Durch Erhitzen von Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) mit 25%iger Kalilauge im Autoklaven auf 260° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1652, 1654). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 269—270° (B., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine orangefarbene Färbung. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 7-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Ammoniak und schwefliger Säure auf 200—210° im Autoklaven entsteht 7-Amino-naphthoesäure-(2) (HARRISON, R., *Soc.* 1926, 88).

**7-Acetoxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 7-Oxy-naphthoesäure-(2) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 209—210°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heißem Toluol, schwer in Benzol.



**14. 8-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 8-Oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_3$ , Formel II. *B.* Durch Erhitzen von Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(8) mit 25%iger Kalilauge im Autoklaven auf 260° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1652, 1654). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 228° bis 229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Das Ammoniumsalz und die Alkalisalze zeigen in Gegenwart

von überschüssigem Alkali eine dunkelgrüne Fluorescenz. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung einen schmutzigen Niederschlag, der sich beim Aufbewahren erst violett, dann schwarz färbt.

8-Acetoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf 8-Oxy-naphthoesäure-(2) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 176—177°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heißem Toluol, schwer in Benzol.

8-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester  $C_{12}H_{12}O_4 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—137° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* 123, 1653, 1655). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung anfangs eine gelbe, dann eine grüne Färbung, zuletzt einen blauschwarzen Niederschlag.

15. Derivate einer **Oxynaphthalincarbonsäure** mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppe.

2-Methoxy-naphthoesäure-(x)-amid  $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 337). Wurde als 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid (S. 206) erkannt (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; C. 1929 I, 2696; Grasselli Dyestuffs Corp., A. P. 1 676692).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$ .

1. **2-Oxy-naphthalin-essigsäure-(1)**, [**2-Oxy-naphthyl-(1)-essigsäure**  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel III auf S. 217 (H 338)]. B. Bei 8-stdg. Kochen von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-cyanhydrin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 577). — Blättchen (aus Xylol). F: 147°.

[**2-Methoxy-naphthyl-(1)-essigsäure**  $C_{12}H_{11}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 149)]. B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-cyanhydrin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 577). — F: 208°.

### 2. $\alpha$ -Naphthylglykolsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

a) **Inaktive Form, dl- $\alpha$ -Naphthylglykolsäure**  $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 338). B. Bei der Einw. von Natriumcarbonat-Lösung auf Trichlormethyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol (HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 53; MCKENZIE, DENNLER, *Soc.* 1926, 1600). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Naphthoylameisensäure mit Aluminiumspänen und überschüssiger Kalilauge (McK., D.). — F: 81,5° (H.), 98,5—99,5° (McK., D.). — Läßt sich durch Cinchonin in alkoh. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten spalten (McK., D., B. 60, 222). — Spuren der Säure geben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung (McK., D., *Soc.* 1926, 1600).

Methylester  $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 338). F: 79° (McKENZIE, DENNLER, *Soc.* 1926, 1600). Schwer löslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha'$ -naphthyl-(1)-äthylenglykol.

Äthylester  $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle. F: 68—69° HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 54).

Amid  $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des Methylesters mit Ammoniak unter Druck auf 100° (McKENZIE, DENNLER, *Soc.* 1926, 1600). — Tafeln (aus Aceton + Petroläther). F: 134—135°.

b) **Rechtsdrehende Form, d- $\alpha$ -Naphthylglykolsäure**<sup>1)</sup>  $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl- $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure durch Spaltung mit Cinchonin in Alkohol (McKENZIE, DENNLER, *B.* 60, 222; McK., Gow, *Soc.* 1933, 35). — Blättchen (aus Benzol), Tafeln (aus Wasser). F: 124—125°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +162° (Wasser; c = 1,2), +194° (Alkohol; c = 2). Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol bei 13°: McK., D.

Methylester  $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $K_{p_{25}}$ : 230—232° (McKENZIE, DENNLER, *B.* 60, 222).  $[\alpha]_D^{25}$ : +146° (Aceton; c = 1,6). Rotationsdispersion der Lösung in Aceton bei 16°: McK., D. — Liefert mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther linksdrehendes  $\alpha,\alpha$ -Dibenzyl- $\alpha'$ -naphthyl-(1)-äthylenglykol (E II 6, 1032).

3. **2-Oxy-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(3)**, **3-Oxy-4-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel I. B. Aus 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan-dicarbon-säure-(3,3') durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze und mit Formaldehyd bei 30° (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 1001). — Gelbe, stark licht-

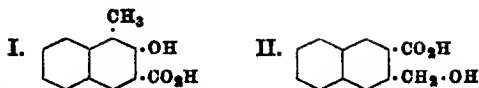
<sup>1)</sup> Die linksdrehende Form wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von McKENZIE, Gow, *Soc.* 1933, 35 beschrieben.



brechende Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 231°. Sublimiert unter 12 mm Druck bei 205°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser.

Löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid eine stahlblaue Färbung. Alkalische Lösungen geben mit diazotiertem 4-Nitro-anilin erst nach einiger Zeit eine rote Färbung. — Der Staub reizt die Nasen- und Rachenschleimhäute stark.

**3-Acetoxy-4-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6(CH_3) \cdot CO_2H$ . Grünlichgelb schimmernde Nadeln (aus Wasser). F: 184—184,5° (BRASS, SOMMER, B. 61, 1002). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Aceton, leicht in heißem Benzol, schwer in Wasser. — Besitzt keine antipyretische Wirkung.



**4. 3-Oxymethyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxymethyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel II. B. Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit Natronlauge (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, Ar. 1929, 584; I. G. Farbenind., D.R.P. 466518; C. 1929 I, 2825; *Frdl.* 16, 372). — Schmilzt bei 165° unter Übergang in das Lacton (Syst. Nr. 2466), das auch beim Kochen der salzsauren Lösung entsteht (M., SCH., R.; I. G. Farbenind.).

Nitril, 3-Oxymethyl-2-cyan-naphthalin  $C_{12}H_9ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . B. Man diazotiert 3-Oxymethyl- $\beta$ -naphthylamin in schwefelsaurer Lösung und erwärmt mit Kupfer(I)-cyanid (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, Ar. 1929, 584; I. G. Farbenind., D.R.P. 466518; C. 1929 I, 2825; *Frdl.* 16, 372). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 130° (M., SCH., R.; I. G. Farbenind.). [BÄRMANN]

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_3$ .

**1. 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -cinnamyliden-crotonsäure**  $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure, Syst. Nr. 1297.

**2-Methoxy-6-phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Methoxy- $\gamma$ -cinnamyliden-crotonsäure, Kawasäure**  $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C(O \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. BORSCHÉ, MEYER, PEITZSCH, B. 60, 2116; Bo., P., B. 62, 368; Bo., BLOUNT, B. 63 [1930], 2418. — B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Kawaharz (aus der Wurzel von Piper methysticum Forst.) mit verd. Natronlauge (BORSCHÉ, ROTH, B. 54, 2232, 2233; Bo., PEITZSCH, B. 62, 370; vgl. s. MURAYAMA, MAYEDA, C. 1922 I, 414; *Chem. Abstr.* 16 [1922], 1568; MU., SHINOZAKI, C. 1925 II, 192; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 1706; SCHÜBEL, Ar. *Pth.* 102, 267, 270; C. 1924 II, 1006); Isolierung erfolgt durch Behandlung mit Diazomethan in Aceton + Äther und Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (Bo., P., B. 62, 370). Durch Kochen von  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure-methylester mit Tetramethylorthosilicat und etwas Chlorwasserstoff in Methanol und Verseifung des entstandenen Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (Bo., BL., B. 63, 2419). Durch kurzes Kochen von Kawain (4-Methoxy-6-styryl- $\Delta^8$ -dihydropyron-(2); Syst. Nr. 2812) mit 2n-Natronlauge (Bo., P., B. 63, 2416). — Hellgelbe bis gelbe Tafeln (aus Äther oder Methanol). F: 186° (Zers.) (Bo., P., B. 62, 371; Bo., BL.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther; leicht löslich in wäsr. Ammoniak und in warmer verdünnter Sodälösung (Bo., P., B. 62, 371; vgl. SCHÜBEL). Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt und mit orangegelber Farbe gelöst (Bo., P., B. 63, 2416; Bo., BL.). Gibt mit Eisenchlorid in Methanol erst nach einigen Stunden eine schwache Braunfärbung (Bo., P., B. 62, 371).

Kawasäure gibt beim Erhitzen auf 190° Kohlendioxyd und ein braunes amorphes Harz [vielleicht polymeres 5-Methoxy-1-phenyl-hexatrien-(1.3.5)], das bei der Destillation unter 14 mm Druck verkohlt (BORSCHÉ, PEITZSCH, B. 62, 371). Entfärbt Permanganat und alkoh. Jodlösung (SCHÜBEL, Ar. *Pth.* 102, 270; C. 1924 II, 1006). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol Tetrahydrokawasäure (S. 193) (Bo., P., B. 62, 369, 372; vgl. Bo., ROTH, B. 54, 2234). Kawasäure gibt beim Erwärmen mit 1n-Schwefelsäure auf dem Wasserbad Cinnamylidenaceton (Bo., P., B. 62, 371; vgl. Bo., R., B. 54, 2233; MURAYAMA, SHINOZAKI, C. 1925 II, 192; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 1706). Wird bei Wasserbadtemperatur durch 25%ige wäsrige Natronlauge nicht merklich verändert, durch wäsrig-alkoholische Natronlauge derselben Konzentration völlig zersetzt (Bo., R., B. 54, 2233). Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur Cinnamylidenaceton-phenylhydrazon (Bo., R., B. 54, 2234); reagiert analog mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in siedender methylalkoholischer Salzsäure (Bo., P., B. 62, 371). — Pharmakologisches Verhalten: SCHÜBEL, Ar. *Pth.* 102, 272; C. 1924 II, 1006.

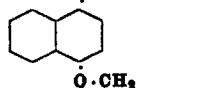
Natriumsalz. Krystallinisch, schwer löslich (BORSCHÉ, BLOUNT, B. 63, 2420).

**Kawasäure-methylester**  $C_{11}H_{16}O_2 = C_9H_8 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(O \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. S. 219 im Artikel Kawasäure. — Dunkelgelbes, zähflüssiges Öl (BORSCH, PIETZSCH, B. 62, 372). — Erstarrt beim Aufbewahren an der Luft zu einer Krystallmasse, die beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure braune, harzige Produkte liefert. Gibt bei kurzem Kochen mit alkoh. Salzsäure  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure-methylester.

**Kawasäure-äthylester**  $C_{13}H_{18}O_2 = C_9H_8 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(O \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Vgl. darüber SCHÜBEL, Ar. Pth. 102, 275; C. 1924 II, 1006.

2.  $\beta$ -[4-Oxy-naphthyl-(1)]-propionsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure  $C_{14}H_{16}O_3$ , s. nebenstehende Formel (E I 150). B. Durch Reduktion von  $\beta$ -[4-Methoxynaphthyl-(1)]-acrylsäure mit Natriumamalgam in Sodalösung (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 268). —  $AgC_{14}H_{16}O_3$ . Bräunt sich am Licht und beim Erwärmen.



**Äthylester**  $C_{14}H_{18}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl.  $Kp_{10}$ : 206—207° (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 269).

**Chlorid**  $C_{14}H_{16}O_2Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1860). — Gelbes, zähes Öl. — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Ligroin sehr geringe Mengen Perinaphthindanon-(1) (E II 7, 368).

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -[4-Methoxynaphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung, zweckmäßig im Sonnenlicht (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 269). — Nadeln (aus Petroläther). F: 108—109° (Zers.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff.

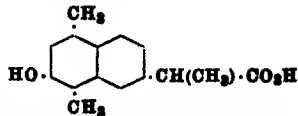
3.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[naphthyl-(1)]-propionsäure,  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-milchsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Rechtsdrehende Form. B. Aus inakt.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[naphthyl-(1)]-propionsäure durch Einw. von Bac. proteus in Gegenwart von Glycerin und Phosphaten (SASAKI, KINOSE, Bio. Z. 121, 173). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +24,3° (Alkohol; c = 3,8).

4.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-propionsäure,  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Naphthyl]-hydracrylsäure, „Naphthyl-1-tropasäure“  $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von  $[\alpha$ -Naphthyl]-formyl-essigsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (WISLICIENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 436, 70, 76). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112°.

5.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-propionsäure,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthyl]-hydracrylsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von  $[\beta$ -Naphthyl]-formyl-essigsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Kalilauge (WISLICIENUS, RIETHMÜLLER, A. 436, 87). — Krystalle (aus Wasser). F: 154—156°.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ .

3-Oxy-1,4-dimethyl-naphthalin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(6),  $\alpha$ -[7-Oxy-5,8-dimethyl-naphthyl-(2)]-propionsäure, Artemisiasäure<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> (acido artemisico)  $C_{12}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BERTELO, G. 56, 856; vgl. s. B., G. 53, 715; R. A. L. [5] 82 I, 486. — B. Aus Artemisin (Syst. Nr. 2532) bei 2-monatigem Aufbewahren oder 6-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (BERTELO, R. A. L. [5] 12 II, 274; C. 1903 II, 1376; 1934 II, 951) oder beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf 100° (B., G. 50 I, 111). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 135—136°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +70,4° (98%iger Alkohol; p = 2,5) (B., R. A. L. [5] 12 II, 275). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und verd. Essigsäure (B., R. A. L. [5] 12 II, 275). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 1,4-Di-



<sup>1)</sup> Es ist empfehlenswert, die obige Säure nach dem Vorgang von TERTWEILER, ENGEL, WEDEKIND (A. 492 [1932], 110) als Artemisiasäure zu bezeichnen, um sie von der Artemisinsäure (acido artemisinico)  $C_{12}H_{20}O_6$  (Syst. Nr. 1436) (vgl. BERTELO, G. 53, 716) zu unterscheiden.

<sup>2)</sup> Vgl. auch den Artikel Dihydroartemisiasäure, S. 196.

methyl-7-äthyl-naphthol-(2) (E II 6, 621) (B., G. 56, 858; vgl. B., R. A. L. [5] 12 II, 277). — Bariumsalz  $Ba(C_{17}H_{15}O_2)_2$  (bei 110—115°). Löslich in Wasser (B., R. A. L. [5] 12 II, 275). Die wäsr. Lösung gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge.

Durch Einw. von Jod auf Desmotroposantonin (Syst. Nr. 2511) in Eisessig erhielt BERTOLO (R. A. L. [6] 1, 129, 436) eine „stereoisomere“ Artemisiensäure (F: 94—96°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +69°; Äthylester, F: 92—94°), die vielleicht als unreine Artemisiensäure betrachtet werden kann (vgl. a. B., C. 1924 II, 951, 952).

Artemisiensäure-methylester  $C_{18}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_9H_4(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Vgl. darüber BERTOLO, R. A. L. [5] 12 II, 276; C. 1903 II, 1376.

Artemisiensäure-äthylester  $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_9H_4(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen einer Lösung von Artemisiensäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (BERTOLO, R. A. L. [5] 12 II, 276; C. 1903 II, 1376). — Prismen (aus Petrol-äther). F: 97—98°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien, durch Kohlendioxyd fällbar. — Gibt ein nicht näher beschriebenes Benzoylderivat. [OSTERTAG]

## h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$ .

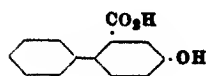
1. 4-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2), 5-Oxy-2-phenyl-benzoesäure  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel I. B. Beim Verschmelzen von Fluoren-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd bei ca. 290° (COUROT, GEORROY, C. r. 180, 1667; C., A. ch. [10] 14 [1930], 29). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 180° (korr.) (C.). Löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol (C.). — Liefert beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid 2-Oxy-fluorenol (C., G.; C.).

2. 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel II (R = H).

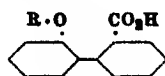
2'-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{12}O_3$ , Formel II (R =  $CH_3$ ). B. Neben 2'-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(2)-methylester bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) in 30%iger Natronlauge (RULE, BRETSCHER, Soc. 1927, 926). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 152—153° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit Thionylchlorid quantitativ das Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2).

Methylester  $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $Kp_{12}$ : 181—182° (RULE, BRETSCHER, Soc. 1927, 927). — Wird leicht zu 2'-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(2) verseift.

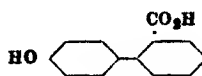
1-Menthylester  $C_{24}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Bei 30-stdg. Erhitzen von 2'-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(2) mit 1-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 120° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, Soc. 1928, 1502). —  $Kp_{12}$ : 171—173°.  $[M]_D^{20}$ : —323° (Benzol; c = 5,6), —302° (Alkohol; c = 5,4). Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: B., R., Sr., Soc. 1928, 1499, 1503.



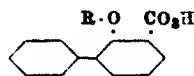
I.



II.



III.



IV.

3. 4'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel III (H 340). B. Beim Verschmelzen von Fluorenol-sulfonsäure-(2) mit Natriumhydroxyd und etwas Wasser bei 305° (COUROT, GEORROY, C. r. 178, 2281; C., A. ch. [10] 14 [1930], 24). — F: 205° (korr.) (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (C.). — Bräunt sich rasch an Licht und Luft (C.). Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 2-Oxy-fluorenol (C., G.; C.).

4. 2-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(3)  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel IV (R = H).

2-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(3)  $C_{14}H_{12}O_3$ , Formel IV (R =  $CH_3$ ). B. Durch Oxydation von 2-Methoxy-3-propenyl-diphenyl mit Kaliumpermanganat in wäsr. Aceton (v. AUWERS, WIRRIE, J. pr. [2] 168, 110). — Nadeln (aus verd. Methanol), Krystalle (aus Benzin). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin. —  $AgC_{14}H_{11}O_3$ .

5.  $\beta$ -[4-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure  $C_{13}H_{10}O_3$ , Formel V (R = H).

$\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure  $C_{14}H_{12}O_3$ , Formel V (R =  $CH_3$ ) (H 341; E I 150). F: 215° (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 268). Fast unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und siedendem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Natriumamalgam in Sodalösung  $\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure.

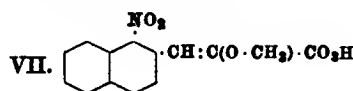
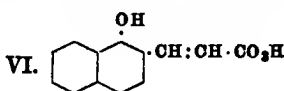
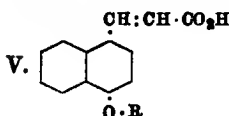
$\beta$ -[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel V (R =  $CO_2 \cdot CH_3$ ). B. Beim Erhitzen von [4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)-methylen]-malonsäure auf 210° (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 461; C. 1929 II, 1917). — Prismen (aus Chloroform). F: 230° bis 235° (Zers.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grünliche Fluorescenz, die sich beim Erhitzen verstärkt.

$\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester  $C_{16}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Natrium und Essigester und nachfolgende Vakuumdestillation des Reaktionsprodukts (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 267). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung, zweckmäßig im Sonnenlicht,  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure-äthylester.

$\beta$ -[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäurechlorid  $C_{15}H_{11}O_4Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 461; C. 1929 II, 1917). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 152—154°.

$\beta$ -Chlor- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester  $C_{16}H_{15}O_3Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit 2–3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 270). — Gelbes Öl.  $Kp_{15}$ : 230—240° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Natrium und überschüssigem Phenol  $\beta$ -Phenoxy- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester (S. 313).

6.  $\beta$ -[1-Oxy-naphthyl-(2)]-acrylsäure,  $\alpha$ -Naphthacumarsäure  $C_{13}H_{10}O_3$ , Formel VI. B. Beim Kochen von 7,8-Benzo-cumarin (Syst. Nr. 2467) mit Natriumsulfid-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender 20%iger Kalilauge (DEY, Row, Soc. 125, 563). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 167° (Zers.). —  $AgC_{13}H_9O_3$ . Blaßgelb.



$\beta$ -[4-Nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-acrylsäure  $C_{13}H_9O_3N = HO \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung aus 6-Nitro-7,8-benzo-cumarin (DEY, Row, Soc. 125, 564). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 179—180° (Zers.). —  $AgC_{13}H_9O_3N$ . Orangefarben.

7.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[naphthyl-(2)]-acrylsäure  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Naphthyl-brenztraubensäure, Syst. Nr. 1298.

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[1-nitro-naphthyl-(2)]-acrylsäure  $C_{14}H_{11}O_3N$ , Formel VII. B. Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) (WISLICENUS, MUNDINGER, A. 486, 67). — F: 178°.

Äthylester  $C_{16}H_{15}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylesters und Dimethylsulfat in Aceton (WISLICENUS, MUNDINGER, A. 486, 67). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115°. — Entfärbt Permanganat in alk. Lösung.

$\alpha$ -Benzoyloxy- $\beta$ -[1-nitro-naphthyl-(2)]-acrylsäure-äthylester  $C_{22}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (WISLICENUS, MUNDINGER, A. 486, 67). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 107°.

8.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-acrylsäure, Oxymethylen- $\alpha$ -naphthyl-essigsäure  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C : (CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester, Methoxymethylen- $\alpha$ -naphthyl-essigsäure-äthylester  $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C : (CH \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von [ $\alpha$ -Naphthyl]-formyl-essigsäure-äthylester mit Dimethylsulfat in 50%iger Kalilauge (WISL-

CENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 436, 77). — Amorph. F: 63—64°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Ameisensäure und  $\alpha$ -Naphthylessigsäure.

$\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-acrylsäure-Äthylester, Äthoxymethylen- $\alpha$ -naphthyl-essigsäure-Äthylester  $C_{17}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(\text{CH} \cdot \text{O} \cdot C_2H_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von [ $\alpha$ -Naphthyl]-formyl-essigsäure-Äthylester mit Diäthylsulfat bei Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 436, 78). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75°.

9.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-acrylsäure, Oxymethylen- $\beta$ -naphthyl-essigsäure  $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C(\text{CH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2H$ .

$\beta$ -Benzoyloxy- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-acrylsäurenitril, Benzoyloxymethylen- $\beta$ -naphthyl-acetonitril  $C_{20}H_{12}O_2N = C_{10}H_7 \cdot C(\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CN}$ . B. Aus [ $\beta$ -Naphthyl]-formyl-acetonitril und Benzoylchlorid in Pyridin (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, A. 436, 85). — Bläugelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. — Addiert leicht Brom.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$ .

1. 2-Oxy-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Oxy-diphenylessigsäure  $C_{16}H_{14}O_3 = \text{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO}_2H$  (H 344). B. Beim Erwärmen von 2-Oxy- $\alpha$ -äthyl-diphenylmethan (E II 6, 645) mit Permanganat in alkal. Lösung (GREENWOOD, NIEBENSTEIN, Soc. 117, 1598). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das entsprechende Lacton (Syst. Nr. 2467).

2-Methoxy-diphenylessigsäure  $C_{16}H_{14}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO}_2H$ .

a) Präparat von Stoermer, Frick. B. Durch Oxydation von 2-Methoxy-diphenylacetaldehyd mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder besser mit Permanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton unter Eiskühlung (STOERMER, FRICK, B. 57, 27). Entsteht auch durch Aufspaltung des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure und nachfolgende Methylierung mit Dimethylsulfat (GRUND bei St., Fr., B. 57, 28). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 125°.

b) Präparat von Kahil, Nierenstein. B. Beim Erwärmen von 2-Methoxy-diphenylchloromethan mit aktiviertem Magnesium in Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd (KAHIL, NIEBENSTEIN, Am. Soc. 46, 2557). — Nadeln (aus Wasser). F: 176—177° (Zers.).

2-Methoxy-diphenylacetylchlorid  $C_{16}H_{14}O_2Cl = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{COCl}$ . B. Beim Erwärmen von 2-Methoxy-diphenylessigsäure [F: 176—177° (Zers.)] mit Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform (KAHIL, NIEBENSTEIN, Am. Soc. 46, 2557). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther Chlormethyl-[2-methoxybenzhydryl]-keton (E II 8, 207).

2. 4-Oxy-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 4-Oxy-diphenylessigsäure  $C_{16}H_{14}O_3 = \text{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO}_2H$ .

4-Methoxy-diphenylessigsäure-benzylester  $C_{22}H_{20}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Methoxy-diphenylessigsäure mit Benzylchlorid in Benzylalkohol auf 120° (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°.  $K_{p_{20}}$ : 275—280°. Löslich in Alkohol und Äther.

3.  $\alpha$ -Oxy-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy-diphenylessigsäure, Diphenylglykolsäure, Benzilsäure  $C_{16}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2C(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2H$  (H 342; E I 151). B. Aus den Salzen des Stilbendiols durch Oxydation mit Luft oder Halogenen und nachfolgende Hydrolyse (STAUDINGER, BINKERT, Helv. 5, 709; GOMBERG, BACHMANN, Am. Soc. 49, 2589, 2591). Aus polymerem Diphenylketenoxyd (E II 7, 413) durch Erwärmen mit Wasser oder Natronlauge (STAUDINGER, Mitarb., B. 58, 1086, 1087). Zur Bildung aus Benzil beim Aufbewahren in feuchtem Äther im Sonnenlicht (H 342) vgl. a. LACHMAN, Am. Soc. 44, 331 Anm. 8. Entsteht ferner aus Benzil bei mehrtägigem Kochen mit viel Wasser (vgl. H 342) (L., Am. Soc. 44, 332). Aus der Verbindung von Benzil mit Kaliumhydroxyd (E II 7, 677) beim Aufbewahren in Äther, schneller beim Kochen mit Benzol (SCHREUING, B. 56, 257). Beim Aufbewahren von Benzilnatriumäthylat (E II 7, 678) in wäbr. Alkohol (L., Am. Soc. 45, 1514; vgl. a. SCH., B. 56, 258, 259). Über den Mechanismus der Bildung aus Benzil in alkal. Lösung vgl. die Literaturangaben im Artikel Benzil, E II 7, 675; vgl. a. NICOLET, PELC, Am. Soc. 48, 935. Benzilsäure bildet sich aus Diphenylglykolaldehyd durch Oxydation mit Permanganat in wäbr. Pyridin oder durch Erhitzen mit Kupfersulfat in wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf 100° (DANILOW, B. 60, 2399; Z. 59, 1120). Durch Oxydation von diphenylmethylenkohlensäurem Kalium (E II 9, 466) mit Sauerstoff in warmem Benzol, Toluol oder

Xylol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkalien oder Säuren (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 663, 676). Durch Autoxydation von diphenylmethylenkohlenesteraurem Kalium (E II 9, 467) in Benzol + Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts (ST., MEY., *Helv.* 5, 664, 669).

Darstellung aus Benzil durch Behandeln mit alkoh. Natronlauge oder Kaliumäthylat-Lösung in Äther in der Kälte unter Luftabschluß (Ausbeute fast quantitativ): SCHÖNBERG, KELLER, *B.* 56, 1640; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* 47, 779; SCHÖ., *B.* 57, 1396; VANZETTI, *G.* 57, 171. Durch Erhitzen von Benzil mit Natriumamid in Toluol, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Ansäuern (Ausbeute fast quantitativ) (KASIWAGI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 66; *C.* 1926 II, 205).

F: 151° (DANILOW, *B.* 60, 2399; *Ж.* 59, 1120). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0062 Mol/l (LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 245). Löslichkeit in Natriumformiat-Lösungen bei 25°: L. Verteilung zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Xylol und Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 220, 227, 619; zwischen Wasser und Toluol bei 25°: SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1956. Löst sich farblos in einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig und konz. Schwefelsäure; die Lösung in Eisessig färbt sich aber auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rot (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* 55, 1078). Titrimetrische Bestimmung der relativen „Basizität“: SK., F.

Gibt in gesättigter wäßriger Lösung bei mehrtägiger Einw. von Sonnenlicht Benzophenon (LACHMAN, *Am. Soc.* 44, 335). Die Lösung in 50%igem Alkohol liefert bei Ultraviolett-Bestrahlung unter Luftabschluß Benzpinakon, unter Luftzutritt entsteht außerdem Benzophenon (PORTER, RAMSPERGER, STEEL, *Am. Soc.* 45, 1830). Benzilsäure liefert bei raschem Erhitzen mit etwas Soda über freier Flamme bis zum Entweichen brauner Dämpfe ein dimeres Diphenylketen (E II 7, 790) und geringere Mengen Benzilid (Syst. Nr. 2775) (W. LANGENBECK, H. LANGENBECK, *B.* 61, 939, 941). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GEIGORJEW, *Ж.* 61, 659, 662; *C.* 1931 II, 428. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 105° in Benzophenon und Kohlenoxyd (LACHMAN, *Am. Soc.* 44, 335). Einw. von Jod auf das Silbersalz: WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 71. In Pyridin gelöste Benzilsäure greift Kupfer an unter Bildung von grünen Krystallen; Geschwindigkeit dieser Reaktion: MOHLER, *Helv.* 8, 748, 750; die Reaktion wird durch Sauerstoff beschleunigt (Mo.). Benzilsäure liefert beim Behandeln mit Thiophenol und konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 40—45°  $\alpha$ -Phenylmercapto-diphenyleisigsäure (BISTREYCKI, RIESI, *Helv.* 8, 584). Beim Kochen mit Thioanisol in Gegenwart von wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid in Benzol bildet sich 4-Methylmercapto-triphenyleisigsäure; analog verläuft die Reaktion mit Methyl- $\alpha$ -naphthylsulfid (BI., KUBA, *Helv.* 4, 970, 977). Gibt mit 2,2'-Dioxy-diphenyl bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig unterhalb 30° oder weniger gut in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol 6,6'-Dioxy-3,3'-bis-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydryl]-diphenyl (BI., NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 263). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Benzilsäure und Formaldehyd in Eisessig entsteht Benzilsäure-methylenätherester (Syst. Nr. 2746); die Reaktion mit Benzaldehyd verläuft analog (BI., BRENNEN, *Helv.* 8, 469, 471). Durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure zu einer Lösung von Benzilsäure in Aceton bei 0° erhält man Benzilsäure-isopropylidenätherester (Acetonbenzilsäure; Syst. Nr. 2746) (WILLSTÄTTER, KÖNIGSBERGER, *B.* 56, 2109). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von Zinkstaub neben Acetylbenzilsäure geringe Mengen  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure (HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* 422, 327). Gibt beim Kochen mit o-Kresotinsäure bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyleisigsäure (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 37).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 593. — Benzilsäure entfärbt wäßr. Phosphormolybdänsäure-Lösung (MALAPRADE, *A. ch.* [10] 11, 214). Nachweis kleiner Mengen auf Grund der Farb-reaktion mit konz. Schwefelsäure: LACHMAN, *Am. Soc.* 44, 331 Anm. 9. — Silbersalz. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,0036, in absol. Alkohol: 0,00051 Mol/l (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* 89, 122; *C.* 1927 II, 1231; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1887).

$\alpha$ -Methoxy-diphenyleisigsäure, Methylätherbenzilsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (vgl. E I 152). *B.* Aus Benzophenon-dimethylacetal durch Einw. von Kaliumpulver oder Kalium-Natrium-Legierung in absol. Äther und Behandeln des entstandenen  $\alpha$ -Methoxy-benzhydrylkaliums mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, THELMANN, *B.* 56, 1741) oder, in geringer Menge, bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Natrium in Äther und Kohlendioxyd (SCHLENK, BRUNNEMANN, *A.* 464, 38). — F: 107° (Z., TH.), 102° (SCHL., B.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung (Z., TH.).

Über ein aus polymerem Diphenylketenoxyd (E II 7, 413) hergestelltes, bei 120—121° schmelzendes Präparat vgl. STAUDINGER, Mitarb., *B.* 58, 1086.

$\alpha$ -Acetoxy-diphenyleisigsäure, Acetylbenzilsäure  $C_{12}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (H 344). Zur Bildung aus Benzilsäure und Acetanhydrid vgl. s. HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* 422, 326.

**$\alpha$ -Carbomethoxyoxy-diphenyleisessigsäure, Carbomethoxybenzilsäure**  $C_{14}H_{14}O_5 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Benzilsäure und Chlorameisensäuremethyl ester in Chloroform + Pyridin zunächst bei  $-12^\circ$ , dann bei Zimmertemperatur (McKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 160). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*:  $94-95^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid Diphenylchloressigsäure. — Kaliumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**Benzilsäure-methylester**  $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (*H* 344; *E I* 152). Löst sich farblos in einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig und konz. Schwefelsäure; die Lösung in Eisessig färbt sich aber auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rot (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* 55, 1079). Titrimetrische Bestimmung der relativen „Basizität“: *Sk.*, *F.* — Gibt beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Phosphortribromid Diphenylbromessigsäure-methylester (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3195). Bleibt bei 10-stdg. Erwärmen mit Diäthylamin auf dem Wasserbad unverändert (McKENZIE, DUFF, *B.* 60, 1337). Liefert beim Kochen mit Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther + Dibutyläther Diphenyl-hexahydrobenzoyl-carbinol (*E II* 8, 229) (GAURKE, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1181).

**$\alpha$ -Acetoxy-diphenyleisessigsäure-methylester, Acetylbenzilsäure-methylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (*H* 345). *B.* Zur Bildung aus Benzilsäure-methylester durch Acetylierung vgl. a. HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* 422, 331. Entsteht auch beim Behandeln von Acetylbenzilsäure mit Diazomethan (*H.*, SCHL., *A.* 422, 332). — Krystalle (aus Methanol). *F.*:  $122-125^\circ$ .

**Benzilsäure-äthylester**  $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*H* 345; *E I* 152). *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* 55, 1079 Anm. 8). — Titrimetrische Bestimmung der relativen „Basizität“: *Sk.*, *F.*

**$\alpha$ -Methoxy-diphenylacetylchlorid, Methylätherbenzilsäure-chlorid**  $C_{16}H_{12}O_2Cl = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von Methylätherbenzilsäure mit Thionylchlorid in absol. Äther (ZERNER, GOLDHAMMER, *M.* 53/54, 487). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*:  $89-90^\circ$ . — Ist an der Luft ziemlich beständig. Zersetzt sich leicht in feuchten Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen.

**$\alpha$ -Acetoxy-diphenylacetylchlorid, Acetylbenzilsäure-chlorid**  $C_{16}H_{12}O_2Cl = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von Acetylbenzilsäure mit Thionylchlorid in absol. Äther (ZERNER, GOLDHAMMER, *M.* 53/54, 488). — Nadeln. *F.*:  $91^\circ$ . — An der Luft ziemlich beständig, zersetzt sich aber leicht in feuchten Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Kohle in Äther und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit 1%iger Salzsäure Diphenylglykolaldehyd.

**Benzilsäure-diäthylamid**  $C_{14}H_{20}O_2N = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$  (*E I* 152). *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-diäthylamid und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther bei gelindem Sieden (McKENZIE, DUFF, *B.* 60, 1336) oder in Äther + Benzol bei  $70^\circ$  (BARRÉ, *A. ch.* [10] 9, 238). — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin; unlöslich in Wasser (*B.*). Gibt mit konz. Schwefelsäure intensive Rotfärbung, die nach einigen Minuten in Grün übergeht (*B.*; McK., *D.*). — Liefert beim Erhitzen mit Zinn(II)-chlorid in wäBrig-alkoholischer Salzsäure Diphenyleisessigsäure-diäthylamid (McK., *D.*). Wird durch Kochen mit konz. Natronlauge oder in der Alkalischmelze nur sehr langsam in Diäthylamin und Benzilsäure gespalten (McK., *D.*; vgl. a. *B.*). Wird beim Kochen mit Salzsäure in die Komponenten gespalten (*B.*).

**$\alpha$ -Mercapto-diphenyleisessigsäure, Thiobenzilsäure**  $C_{14}H_{12}O_2S = (C_6H_5)_2C(SH) \cdot CO_2H$  (*E I* 154). Zur Bildung nach BECKER, BISTRZYCKI (*B.* 47 [1914], 3151) vgl. BISTRZYCKI, BRENNEN, *Helv.* 3, 467. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd in Eisessig unter Einleiten von Chlorwasserstoff 4.4-Diphenyl-1-oxa-3-thia-cyclopentanon-(5)

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \end{array} \quad (\text{Syst. Nr. 2746});$$

reagiert analog mit weiteren aliphatischen und aromatischen Aldehyden, mit Aceton und Brenztraubensäure (*Br.*, *Br.*, *Helv.* 3, 448; *Br.*, *TRAUB, Helv.* 7, 936); für die Umsetzung mit Salicylaldehyd verwendet man als Lösungsmittel besser kaltes Benzol statt warmen Eisessigs (*Br.*, *Br.*). Die Kondensation mit Acetessigester in Gegenwart von Chlorwasserstoff führt ohne Lösungsmittel zu 2-Methyl-4.4-diphenyl-1-oxa-3-thia-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2)-äthylester, in Eisessig dagegen zu 2.2-Dimethyl-4.4-diphenyl-1-oxa-3-thia-cyclopentanon-(5) (*Br.*, *Br.*). Beim Erwärmen mit Phthalaldehydsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig oder besser in Benzol erhält man  $\alpha$ -[Phthalidyl-(3)-mercapto]-diphenyleisessigsäure (?) (*Br.*, *Br.*).

**$\alpha$ -Phenylmercapto-diphenyleisessigsäure, S-Phenyl-thiobenzilsäure**  $C_{20}H_{16}O_2S = (C_6H_5)_3C(S \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Diphenylchloressigsäure mit Thiophenol in Benzol (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 585). Beim Eintropfen von konz. Schwefelsäure in eine Lösung von Benzilsäure und Thiophenol in Eisessig bei  $40-45^\circ$  (*Br.*, *Ri.*, *Helv.* 8, 584; vgl. *Br.*, KUBA, *Helv.* 4, 981). — Prismen (aus Benzol oder Petroläther), an der Luft verwitternde Tafeln mit  $1 H_2O$  (aus Eisessigsäure). Schmilzt wasserfrei bei  $126-128^\circ$  unter vorherigem Erweichen (*Br.*, *Ri.*). In der Siedehitze leicht löslich in absol. Alkohol, Aceton, Benzol, Tetralin,

Dekalin, 50%iger Essigsäure und Essigester, schwer in Petroläther (Br., Rl.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig Benzophenon (Br., Rl.). Spaltet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd ab (Br., Rl.). Beim Kochen mit Pyridin bildet sich Phenyl-benzhydriyl-sulfid (E II 6, 635) (Br., Rl.). —  $NaC_{20}H_{14}O_2S + aq.$  Blättchen, die an der Luft verwittern. F: 205° (Br., Rl.). Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_{20}H_{14}O_2S)_2$ . Amorph. Schwer löslich in warmem Wasser (Br., Rl.).

$\alpha$ -[p-Tolylmercapto]-diphenyllessigsäure, S-p-Tolyl-thiobenzilsäure  $C_{21}H_{18}O_2S = (C_6H_5)_2C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Benzilsäure und Thio-p-kresol analog der vorangehenden Verbindung (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 588). — Krystalle (aus verd. Methanol). Sintert von 135° ab; F: 155°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd. — Die Alkalisalze bilden in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

$\alpha$ -Äthylxanthogen-diphenyllessigsäure  $C_{17}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diphenylchloroessigsäure und Kaliumxanthogenat in Sodalösung bei Zimmertemperatur (BISTRZYCKI, BRENKEN, *Helv.* 3, 466). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 167° (nach vorhergehendem Sintern). In der Siedehitze leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig hellroter Farbe; beim Erwärmen trübt sich die Lösung und wird orangebraun. —  $Ba(C_{17}H_{14}O_2S_2)_2$ . Amorph. Ist nach dem Trocknen bei 65—70° sehr hygroskopisch.

$\alpha$ -Rhodan-diphenyllessigsäure-methylester  $C_{13}H_{10}O_2NS = (C_6H_5)_2C(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Diphenylbromoessigsäure-methylester mit Kaliumrhodanid in Aceton (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3196). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 82,5—83,5°.

$\alpha$ -Phenylmercapto-diphenylacetylchlorid, S-Phenyl-thiobenzilsäurechlorid  $C_{20}H_{15}OClS = (C_6H_5)_2C(S \cdot C_6H_5) \cdot COCl$ . B. Bei gelindem Kochen von  $\alpha$ -Phenylmercapto-diphenyllessigsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 587). — Krystalle. Wurde nicht rein erhalten. F: 45—50°. Löslich in Chloroform, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 90—150° 3-Oxo-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-thionaphthen.

4. 2'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2'-Methoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Methoxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Hydrierung von 3-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-phthalid bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter Druck (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2295). — Tafeln (aus Petroläther). F: 117—118° (korr.).

5. 4'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 345). B. Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit Kalilauge (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 510, S. 2; *C.* 1927 I, 1832). — F: 148—150° (K., M.). — Zur pharmakologischen Wirkung vgl. OGATA, K., *C.* 1925 II, 839.

Nitril, 4'-Oxy-2-cyan-diphenylmethan  $C_{14}H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von 2-Cyan-benzylchlorid mit Phenol und Zinkstaub auf 130° (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 510, S. 2; *C.* 1927 I, 1832). — Nadeln. F: 130°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 4'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2).

6.  $\alpha$ -Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), Diphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Benzhydrol-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Phenyl-phthalid durch Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (CORNILLOT, *C. r.* 181, 1072; *A. ch.* [10] 8, 146). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 50°.

7. 4-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 6-Oxy-3-benzyl-benzoesäure, 5-Benzyl-salicylsäure  $C_{14}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 346). B. Durch Erwärmen des Methylesters (s. u.)  $C_9H_7 \cdot CH_2 \cdot \text{Cyclohexyl} \cdot OH$  mit 10%iger alkoholischer Natronlauge (FÖLDI, *B.* 61, 1615). — Nadeln (aus Benzin). F: 135—136°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Benzin. Gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung.

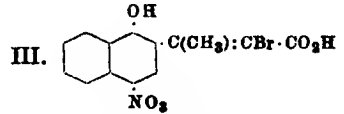
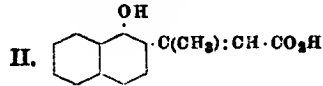
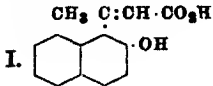
Methylester  $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Salicylsäure-methylester mit Benzolsulfonsäure-benzylester auf 150° (FÖLDI, *B.* 61, 1614). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 79—80°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin.



8. **2-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -[2-Oxy-naphthyl-(1)]-crotonsäure  $C_{14}H_{10}O_2$ , Formel I (E I 154).

E I 155, Z. 4 v. o. statt „Alkohol“ lies „Eisessig“.

9. **2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -[1-Oxy-naphthyl-(2)]-crotonsäure  $C_{14}H_{10}O_2$ , Formel II.



1-Brom-2-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-crotonsäure  $C_{14}H_{10}O_5NBr$ , Formel III. B. Beim Behandeln des Lactons (3-Brom-6-nitro-4-methyl-7.8-benzo-cumarin; Syst. Nr. 2467) mit 10%iger Natronlauge (DEX, Row, Soc. 123, 3383). — Zersetzt sich bei ca. 245° unter Rückbildung von 3-Brom-6-nitro-4-methyl-7.8-benzo-cumarin. Beim Schütteln mit Wasser wird ebenfalls die Ausgangsverbindung erhalten. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid in wasserfreiem Äther bildet sich 5-Nitro-3-methyl-6.7-benzo-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2580). —  $Ag_2C_{14}H_8O_5NBr$ . Dunkelroter Niederschlag.

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$ .

1.  $\alpha$ -Oxy-dibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-glykolsäure,  $\alpha$ -Benzyl-mandelsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$  (H 347; E I 155). B. Beim Kochen der niedriger schmelzenden Enolform des Phenyl-benzyl-diketons mit verd. Natronlauge (MALKIN, ROBINSON, Soc. 127, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: 164°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck  $\alpha$ -Phenyl-trans-zimtsäure und geringe Mengen Stilben. Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure Benzil. Bei der Einw. von Brom auf die Lösung in Natriumcarbonat-Lösung entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 54° (vielleicht Desylbromid).

2.  $\alpha'$ -Oxy-dibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

2.2'-Dinitro- $\alpha'$ -oxy-dibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure  $C_{15}H_{12}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit dem Natriumsalz der 2-Nitro-phenylessigsäure und Acetanhydrid auf 140° (KISHI, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 532, S. 44; C. 1926 II, 1418). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 244°.

$\beta$ -Methoxy- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure  $C_{15}H_{14}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . Hellgelbe Nadeln. F: 237° (KISHI, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 532, S. 44; C. 1926 II, 1418).

$\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-methylester  $C_{15}H_{12}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Äther). F: 74° (KISHI, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 532, S. 44; C. 1926 II, 1418).

$\beta$ -Methoxy- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-methylester  $C_{17}H_{16}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 70° (KISHI, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 532, S. 44; C. 1926 II, 1418).

4. 3'-Dinitro- $\alpha'$ -oxy- $\alpha$ -cyan-dibenzyl,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3-nitro-phenyl]- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-propionitril  $C_{15}H_{11}O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 4-Nitro-benzylcyanid mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat (HARRISON, WOOD, Soc. 1926, 1197). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 135—136°. Leicht löslich in Pyridin, Nitrobenzol, Aceton und Äthylacetat, ziemlich schwer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, schwer in Alkohol und Benzol. — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure oder beim Aufbewahren in heißem Pyridin in 3-Nitro- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-cis(?)-zimtsäure-nitril über; beim Erwärmen mit ca. 90%iger Schwefelsäure entsteht 3-Nitro- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure-amid.

3.  $\alpha$ -Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Stilbenhydrat-o-carbonsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 347). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° bis 230° Stilben-carbonsäure-(2), Benzoesäure und o-Toluylsäure (ASAHINA, ASANO, B. 62, 177).

4.  **$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[2-oxo-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure**  $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2-Methoxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure, 2-Methoxy- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl-propionsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 348). B. Durch Erhitzen von 2-Methoxy-benzhydrol mit Malonester auf 120° und Verseifen des Reaktionsprodukts (GREENWOOD, NIERENSTEIN, Soc. 117, 1596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (Zers.). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Eisessig 4-Phenyl-3,4-dihydro-cumarin.

5.  **$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-oxo-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure**  $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 348). B. Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzhydrol mit Malonsäure auf 115—120° (vgl. H 348) (FOSSÉ, A. ch. [9] 13, 106). Aus  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-isobornsteinsäure durch Erhitzen auf 180—200° (BAILLON, A. ch. [9] 15, 65). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 123—125° (B.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther (B.).

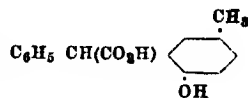
6.  **$\beta$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure,  $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-hydracrylsäure**  $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 348; E I 156). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung (Bildung von 3-Oxo-1-phenyl-inden) (DE FAZI, G. 51 I, 165).

7.  **$\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure,  $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-milchsäure**  $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 348). B. Aus  $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-brenztraubensäure-äthylester (Syst. Nr. 1299; vgl. a. H 18, 314) bei der Einw. von Natrium und Alkohol (BILLON-BARDON, C. r. 188, 1412). — Löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Äther.

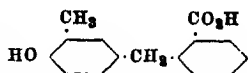
8. **6-Oxy-3-methyl-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure,**

**6-Oxy-3-methyl-diphenyllessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 349). B. Beim Erwärmen von Bis-[2-oxo-5-methyl-3-phenyl-cumaranyl-(3)] (Syst. Nr. 2776) mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (LÖWENBEIN, FOLBERTH, B. 58, 607).



9. **4'-Oxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei gelindem Erwärmen von 3-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2514)

mit Zinkstaub in 10%iger Natronlauge (BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, Helv. 3, 373). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser), Tafeln (aus Essigsäure). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in siedendem Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure (D: 1,84) 2-Oxy-3-methyl-anthron-(9). —  $AgC_{16}H_{13}O_3$ . Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.



#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_3$ .

1. **2-Oxy-1,3-diphenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylglykolsäure**  $C_{14}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

Dibenzylglykolsäure-diäthylamid  $C_{20}H_{25}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylloxamsäure-äthylester und 4 Mol Benzylmagnesiumbromid beim Erhitzen (MCKENZIE, DUFF, B. 60, 1340; vgl. BARRÉ, A. ch. [10] 9, 243). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 120,5° bis 121,5° (McK., D.), 119° (B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin (B.). — Wird beim Kochen mit starker Natronlauge zersetzt (McK., D.).

2. **2-Oxy-1,1-diphenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-milchsäure**  $C_{14}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. KOHLER, RICHTMYER, HESTER, Am. Soc. 53 [1931], 211; K., WEINER, Am. Soc. 56 [1934], 437. — B. Aus dem Äthylester beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge (BARDON, RAMART, C. r. 183, 216). — F: 167°.

Äthylester  $C_{16}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diphenylbrenztraubensäure-äthylester (Syst. Nr. 1299; vgl. a. H 18, 314) bei der Einw. von 4 Mol Methylmagnesiumjodid (BARDON, RAMART, C. r. 183, 215). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°. Kp<sub>23</sub>: 210°.

3. **1-Oxy-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure** - (2),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl-hydracrylsäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenyl-hydrozimsäure  $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 157). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Gegenwart von Phosphorsäure oder bei langdauerndem Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol (vgl. a. E I 157) außer  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-zimtsäure-äthylester noch 2-Methyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3) (DE FAZI, G. 57, 547).

4.  **$\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure, 4-Oxy- $\beta$ -o-tolyl-hydrozimsäure**  $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure, 4-Methoxy- $\beta$ -o-tolyl-hydrozimsäure  $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von [4-Methoxyphenyl]-o-tolyl-carbinol mit Malonsäure auf 150—180° (BAILLON, A. ch. [9] 15, 68). Durch thermische Zersetzung von  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-isobornsteinsäure bei 180° bis 210° (B., A. ch. [9] 15, 69). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther. — Silbersalz  $AgC_{17}H_{17}O_3$ . Flockiger Niederschlag.

5.  **$\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure, 4-Oxy- $\beta$ -p-tolyl-hydrozimsäure**  $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure, 4-Methoxy- $\beta$ -p-tolyl-hydrozimsäure  $C_{17}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von [4-Methoxyphenyl]-p-tolyl-carbinol (dargestellt aus Anisaldehyd und p-Tolylmagnesiumbromid) mit Malonsäure auf 160—198° (BAILLON, A. ch. [9] 15, 71). Entsteht aus  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-isobornsteinsäure beim Erhitzen auf 180—210° (B.). — Nadeln (aus Benzol). F: 140—142°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Silbersalz  $AgC_{17}H_{17}O_3$ . Flocken (aus Wasser).

6.  **$\alpha$ -Oxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, Di-o-tolyl-glykolsäure, 2.2'-Dimethyl-benzilsäure**  $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

Diäthylamid  $C_{20}H_{26}O_2N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen von Diäthylamidsäure-äthylester mit 4 Mol o-Tolylmagnesiumbromid (McKENZIE, DUFF, B. 60, 1339). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird rasch smaragdgrün. — Ist gegen siedende Alkalien sehr beständig.

7.  **$\alpha$ -Oxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, Di-p-tolyl-glykolsäure, 4.4'-Dimethyl-benzilsäure, p-Tolilsäure**  $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$  (H 352). B. Beim Behandeln von p-Tolil mit 3 Mol Natriumhydroxyd oder mit 2 Mol Kaliumäthylat in Alkohol + Äther in der Kälte unter Luftausschluß (SCHÖNBERG, KELLER, B. 56, 1641). — F: 133—135° (GOMBERG, VAN NATTA, Am. Soc. 51, 2240).

Polymeres Anhydrid der p-Tolilsäure. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation der Bis-magnesiumhaloid-Salze des 4.4'-Dimethyl-stilbendiols (E II 7, 703) mit Luft und nachfolgenden Hydrolyse (GOMBERG, VAN NATTA, Am. Soc. 51, 2240). — Schmilzt nicht bis 360°. — Gibt bei der Hydrolyse mit kalter Kalilauge p-Tolilsäure.

Diäthylamid  $C_{20}H_{26}O_2N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Diäthylamidsäure-äthylester mit 4 Mol p-Tolylmagnesiumbromid (McKENZIE, DUFF, B. 60, 1339). — Nadeln (aus Petroläther). F: 118—119°. Löslich in verd. Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. — Wird beim Kochen mit starker Kalilauge nicht verseift.

##### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_3$ .

1. **3-Oxy-1.4-diphenyl-butan-carbonsäure** - (1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ - $\delta$ -diphenyl-n-valeriansäure, Tetrahydrocornicularsäure  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (H 352).

H 352, Z. 11 v. u. statt „ $\alpha$ - $\delta$ -Diphenyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure“  
lies „ $\alpha$ - $\delta$ -Diphenyl- $\beta$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure“.

2. **1-Oxy-1.4-diphenyl-butan-carbonsäure** - (2),  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) **Niedrigersachmelkende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure**  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Verseifen von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-

benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 69—70° mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2320). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 93° bis 94,5°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1.4-Diphenyl-butanon-(1). Liefert beim Erwärmen mit 75%iger Schwefelsäure 1-Phenyl-tetralin-carbonsäure-(2).

**Methylester vom Schmelzpunkt 64—64,5°**  $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus der niedrigerschmelzenden  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure und Diazomethan (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2320). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 64—64,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-methylester.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 69—70°  $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Hydrierung von 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 92—92,5° bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70°. Löslich in heißem Petroläther. — Ist gegen Permanganat-Lösung beständig. Gibt beim Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge niedrigerschmelzende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure.

b) **Höhereschmelzende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure**  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Verseifen von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2319). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 112—113°. — Gibt bei der Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig 1.4-Diphenyl-butanon-(1). Beim Erwärmen mit 75%iger Schwefelsäure entsteht 1-Phenyl-tetralin-carbonsäure-(2). Bei der Einw. von Acetanhydrid erhält man  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[acetoxy-benzyl]-buttersäure zurück. — Natriumsalz. Schwer löslich. — Kaliumsalz. Schwer löslich.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure  $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—152,5° durch Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2319). — Öl. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge höhereschmelzende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -o: y-benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 62—62,5°  $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus der höhereschmelzenden  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-buttersäure und Diazomethan (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2319). — F: 62—62,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-methylester.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 50—51°  $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Hydrierung von 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 87° bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2319). Bei der Einw. von Diazomethan auf  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure (St., Sch.). — Krystalle. F: 50—51°.

## 6. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_3$ .

**3-Oxy-1-phenyl-2-benzyl-butan-carbonsäure-(2) (?)**,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dibenzyl-buttersäure (?)  $C_{18}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 C \begin{matrix} \text{CH(OH) \cdot CH}_2 \text{ (?) } \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ . B. In geringer Menge durch Reduktion von  $\alpha$ - $\alpha$ -Dibenzyl-acetessigester in Äther mit überschüssigem Natrium und Natronlauge (HILL, Soc. 1926, 956). — Krystalle (aus Petroläther). F: 152—153°. — Silbersalz  $AgC_{18}H_{18}O_3$ .

## 7. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{22}O_3$ .

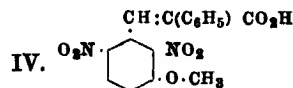
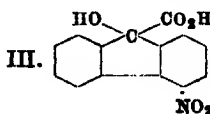
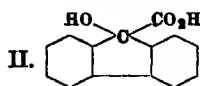
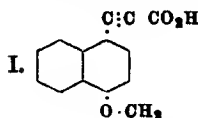
**5-Oxy-2-methyl-3.5-diphenyl-pentan-carbonsäure-(2)**,  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl- $\beta$ - $\delta$ -diphenyl- $n$ -valeriansäure  $C_{19}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei längerem Erwärmen von Benzylidenacetophenon mit Isobutyraldehyd in Gegenwart von viel Kaliummethylat-Lösung auf 45—50° und Verseifen des entstandenen Lactons durch Zusatz von Wasser und Kochen (MEERWEIN, B. 53, 1833). — Prismen (aus Essigsäure), F: 154—155°. Tafeln (aus Chloroform) mit  $1CHCl_3$ , das zum Teil schon an der Luft entweicht. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Essigester, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen auf 200° das Lacton (Syst. Nr. 2467). Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure.

1) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_3$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_8O_3$ .

[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure  $C_{14}H_{10}O_3$ , Formel I. B. Beim Eintragen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure-äthylester in 3 Mol alkoh. Kalilauge und Erwärmen auf dem Wasserbad (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 269). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Äthylacetat. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd und Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton. Bleibt beim Behandeln mit Alkalien fast unverändert. Die alkoh. Lösung färbt sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff intensiv violett; bei längerem Kochen mit 2—3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol erhält man  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester.

Methylester  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 271). — Nadeln (aus Methanol). F: 97°. Leicht löslich in siedendem Methanol. — Färbt sich am Sonnenlicht allmählich gelb.

Äthylester  $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge beim Kochen von [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit Natriumäthylat-Lösung und Äthyljodid (RUHEMANN, LEVY, B. 53, 272). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Petroläther.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_3$ .

9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9), Diphenylenglykolsäure  $C_{14}H_{10}O_3$ , Formel II (H 354; E I 158). B. Neben 9-Brom-fluoren beim Erhitzen von 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KLEGL, WÜNSCH, WEIGLE, B. 59, 639, Anm. 21). — Reagiert mit Thioanisol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in siedendem Benzol oder besser in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 40—45° unter Bildung von 9-[4-Methylmercapto-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) (S. 245) (BISTRZYCKI, KUBA, Helv. 4, 980, 981). Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Acetanhydrid bei Zimmertemperatur 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9); die beim Kochen mit käuflichem essigsäurehaltigem Acetanhydrid (vgl. H 354) neben 9-Acetoxy-fluoren in geringer Menge auftretende Verbindung vom Schmelzpunkt 208—209° war 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester (K., WÜ., WEL., B. 59, 634, 635).

H 354, Z. 29 v. o. nach „SCHM., MEZGER“ füge hinzu „B. 39, 3396, 3399“.

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9)  $C_{15}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (E I 159). B.

Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf 9-Natrium-9-methoxy-fluoren oder 9-Lithium-9-methoxy-fluoren (E II 7, 406) in Äther (KLEGL, B. 62, 1330; 64 [1931], 2421; vgl. SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 199, 201; BERGMANN, B. 63 [1930], 1622, 1630). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: ca. 184° (Zers.); der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig (K.; vgl. SCH., B.; B.).

9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)  $C_{16}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim

Behandeln von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit überschüssigem Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (KLEGL, WÜNSCH, WEIGLE, B. 59, 632, 635). — Prismen mit 0,5 Mol Toluol (aus Äther + Toluol). Wird bei 130° Lösungsmittelfrei und schmilzt dann bei ca. 190° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzin, kaltem Benzol und kaltem Toluol. Unverändert löslich in kalter verdünnter Sodaauslösung. — Geht beim Erhitzen mit über 100° siedenden Lösungsmitteln wie Toluol in 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-[9-carboxy-fluorenyl-(9)-ester] (S. 232) über. Wird durch alkoh. Alkalilauge leicht zu 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) verseift. — Natriumsalz. Schwer löslich in konz. Sodaauslösung.

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester  $C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 159). B. Aus 9-Natrium-9-methoxy-fluoren (E II 7, 406) und Chlorameisensäuremethylester (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 200; vgl. KLEGL, B. 62, 1330; 64 [1931], 2421). — Würfel (aus Methanol). F: 124° (SCH., B.).

**9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester**  $C_{25}H_{20}O_4 =$ 

$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$  (identisch mit der H 354, Z. 29 v. o. erwähnten Verbindung vom Schmelzpunkt 208—209°). *B.* Aus 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester beim Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig im Rohr auf 150° oder besser beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig (KLEGL, WÜNSCH, WEIGLE, *B.* 59, 633, 639). Aus 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-[9-carboxy-fluorenyl-(9)-ester] durch kurzes Kochen mit essigsäurefreiem Acetanhydrid oder (neben 9-Anilino-fluoren) beim Erhitzen mit Anilin auf 130° (K., WÜ., WEI., *B.* 59, 633, 637). — Krystalle (aus Alkohol oder Xylol); essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 208°. Leicht löslich in warmem Xylol, schwer in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit 0,1 n-alkoholischer Kalilauge 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9), Fluorenol und Essigsäure. Beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig entstehen 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) und 9-Brom-fluoren. Bei 20-stdg. Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 200° bilden sich 9-Äthoxy-fluoren, Fluorenol, Kohlendioxyd und Essigeste.

**9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-[9-carboxy-fluorenyl-(9)-ester]**  $C_{30}H_{20}O_6 =$ 

$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} HO_2C \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9) in säurefreiem Toluol (KLEGL, WÜNSCH, WEIGLE, *B.* 59, 636). — Krystallinisch. *F.*: 207—209° (Zers.). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme sehr schwer löslich. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9), bei der Verseifung mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge Fluorenol. Liefert bei kurzem Kochen mit essigsäurefreiem Acetanhydrid 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester; bei Verwendung von essigsäurehaltigem Acetanhydrid entsteht außerdem 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9). Beim Erhitzen mit Anilin auf 130° bilden sich 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester und 9-Anilino-fluoren. — Ammoniumsalz. Löslich in heißem Wasser.

**9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-nitril, 9-Oxy-9-cyan-fluoren, Fluorenon-cyanhydrin**

$C_{14}H_9ON = \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Bildung aus Fluorenol und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2548.

**4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9)**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel III auf S. 231 (H 355). Zur Bildung aus 4-Nitro-phenanthrenchinon durch Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf 60—65° vgl. COURTOT, *A. ch.* [10] 14 [1930], 75. — *F.*: 155—156°.

**3. Oxy-carbonsäuren**  $C_{15}H_{11}O_3$ .

1. **2'-Oxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{11}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**2-Oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril 2'-Oxy- $\alpha$ -cyan-stilben,  $\alpha$ -Phenyl-cumarsäurenitril**,  $C_{15}H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  (H 357). Liefert beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff salzsaures 3-Phenyl-cumarinimid (Syst. Nr. 2468) (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1600).

**2-Oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-hydrazid-imid,  $\alpha$ -Phenyl-cumarsäure-hydrazidin**  $C_{15}H_{11}ON_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von 3,5 Mol Hydrazinhydrat auf salzsaures 3-Phenyl-cumarinimid (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1601). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Säuren oder Alkalien 3-Phenyl-cumarin.

2. **3'-Oxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 3-Oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{11}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**2,6-Dinitro-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{16}H_{13}O_7N_2$ , Formel IV auf S. 231. *B.* Durch Erhitzen von 2,6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium in Acetanhydrid auf 120° (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 33). — Prismen (aus Alkohol + Nitrobenzol). *F.*: 255°. —  $AgC_{16}H_{13}O_7N_2$ . *B.* Bei längerem Aufbewahren einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat im Dunkeln (T., EI.). Hellgelbe, lichtbeständige Nadeln.

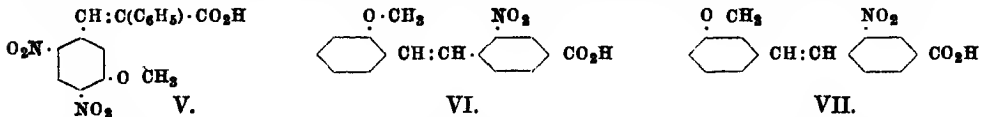
**4,6-Dinitro-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{16}H_{13}O_7N_2$ , Formel V auf S. 233. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] 116, 28). — Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 160°. Unlöslich in Wasser. —  $Ba(C_{16}H_{13}O_7N_2)_2$ . Gelbe Tafeln.

3. **4'-Oxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure**,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, **4-Oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Nitril der hochschmelzenden **4'-Methoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure**, **4-Methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril**, **4'-Methoxy- $\alpha$ -cyan-stilben**  $C_{14}H_{12}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  (H 359; E I 160). F: 93° (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 365), 95° (PFEIFFER, *A.* 465, 51). — Wird durch längeres Kochen mit alkoh. Salzsäure nicht verändert. Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (B., L.).

4. **2'-Oxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{16}H_{12}O_5N$ , Formel VI (E I 161). —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 3H_2O$ . Grünlichgelbe Krystalle (aus Wasser) (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 199, 201). Gibt das Krystallwasser bei 115° ab. Färbt sich bei 140—200° dunkelorange; beim Abkühlen wird die Farbe etwas heller. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft nicht ganz 1 Mol Wasser auf und wird dabei wieder grünlichgelb. —  $KC_{16}H_{12}O_5N + H_2O$ . Grünlichgelbe Krystalle. Gibt das Krystallwasser bei 140° ab und wird rein gelb, bei noch höherer Temperatur orange. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft fast 2 Mol Wasser auf und wird dabei wieder grünlichgelb.

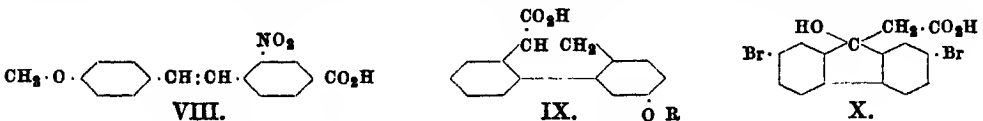


5. **3'-Oxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-3'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{16}H_{12}O_5N$ , Formel VII (E I 162). —  $NaC_{16}H_{12}O_5N$ . Orange gelb. Enthält lufttrocken nicht ganz 1 Mol Wasser und wird bei 140° wasserfrei (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 203). Beim Erhitzen bis 200° tritt keine Farbänderung ein. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft nur einen Bruchteil des ursprünglichen Krystallwassers wieder auf. —  $KC_{16}H_{12}O_5N$ . Gleich weitgehend dem Natriumsalz.

6. **4'-Oxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{16}H_{12}O_5N$ , Formel VIII (E I 162). Zum Dimorphismus der Säure und ihres Pyridinsalzes vgl. noch PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 193, 199. — Salze: Pr., *J. pr.* [2] 109, 199, 203. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N$ . Ist unterhalb 140° orange, bei ca. 200° braunorange. Das braunorange farbene Salz nimmt an der Luft nur geringe Mengen Wasser auf und wird heller. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + H_2O$ . Gelbe Krystalle. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 2H_2O$  (E I 162). Orange gelbes Krystallpulver. An der Luft längere Zeit beständig. Geht beim Erhitzen in das wasserfreie Salz über. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 5H_2O$  (E I 162). Citronengelbe Nadeln. An der Luft ziemlich beständig. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht das wasserfreie Salz. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 6H_2O$  (E I 162). Konnte nicht wieder erhalten werden. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 7H_2O$ . Grünlichgelb. Geht beim Aufbewahren an der Luft in das Dihydrat (s. o.), beim Erhitzen auf 100° in das wasserfreie Salz über. —  $NaC_{16}H_{12}O_5N + 9H_2O$ . Bronzebraune Blättchen. Geht an der Luft schon bei —3° oder durch Druck in das Heptahydrat (s. o.) über. —  $KC_{16}H_{12}O_5N + 2H_2O$  (E I 162). Ist ziemlich luftbeständig. Wird bei 140° wasserfrei; bei 200° vertieft sich die orange-rote Farbe. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft Wasser auf und wird wieder heller.



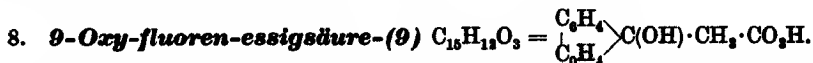
7. **3-Oxy-9,10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{15}H_{12}O_3$ , Formel IX (R = H).

**3-Methoxy-9,10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel IX (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erhitzen von 3-[4-Methoxy-benzyl]-oxindol mit Barytwasser im Rohr auf 170—180°, Diazotieren der entstandenen 4-Methoxy- $\alpha$ -[2-amino-phenyl]-hydrozimtsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupferpulver (WINDAUS, EICKEL, *B.* 57, 1872, 1873). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge und Sodälösung.

**Methylester**  $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{16}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Methoxy-9,10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9) und Diazomethan in Äther (WINDAUS, EICKEL, *B.* 57, 1874). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 98°.

**Hydrazid**  $C_{16}H_{10}O_2N_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_{14}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Methylene- und Hydrazinhydrat (WINDAUS, EICKEL, *B.* 57, 1874). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 152—153°.

**Azid**  $C_{16}H_{13}O_2N_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_{14}H_{10} \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Beim Behandeln des Hydrazids (s. o.) mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Essigsäure (WINDAUS, EICKEL, *B.* 57, 1874). — Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 72°. — Liefert beim Behandeln mit absol. Alkohol [3-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-carbamidsäure-äthylester.



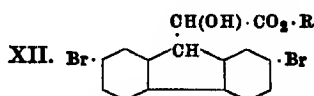
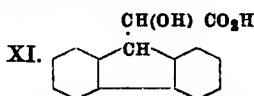
**2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)**  $C_{15}H_{10}O_3Br_2$ , Formel X auf S. 233. *B.* Neben 2.7-Dibrom-fluorenon beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)-äthylester mit konz. Kalilauge (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2035). — Nadeln (aus Tetralin + Tolucl). *F:* 205—206°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure (E II 9, 495) aus.

**Äthylester**  $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_{15}H_{12}Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-fluorenon mit Bromessigsäureäthylester und Zink in trockenem Benzol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2035). — Blättchen (aus Benzol oder Ligroin). *F:* 106—107°. — Liefert bei der Vakuumdestillation 2.7-Dibrom-fluorenon. Beim Erhitzen auf 100° unter 18 mm Druck bildet sich 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure-äthylester. Bei längerem Kochen mit Zink, Eisessig und konz. Salzsäure entsteht 2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9). Gibt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9) und 2.7-Dibrom-fluorenon.

9. **Fluoren-[oxyessigsäure]-(9), Fluorenyl-(9)-glykolsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -diphenylen-propionsäure**  $C_{15}H_{13}O_3$ , Formel XI (E I 164). *B.* In geringer Menge neben viel Fluorenylidenessigsäure bei der Verseifung von Fluorenyl-(9)-glykolsäure-äthylester mit siedender alkoholischer Natronlauge (WISLIGENUS, WEITEMEYER, *B.* 54, 979). Beim Kochen von Fluorenoxalester mit amalgamiertem Zink in verd. Salzsäure (WIL, WEIL, *A.* 436, 4). — *F:* 194—195° (WIL, WEIL, *A.* 436, 4).

**Methylester**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Fluorenyl-(9)-glykolsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (WISLIGENUS, WEITEMEYER, *A.* 436, 4). — Nadeln (aus Methanol). *F:* 96°. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

**Äthylester**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von Fluorenoxalester mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (WISLIGENUS, WEITEMEYER, *B.* 54, 978; SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2134). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). *F:* 81—82° (S., J.), 84° (WIL, WEIL). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol (WIL, WEIL). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge als Hauptprodukt Fluorenylidenessigsäure neben geringen Mengen Fluorenyl-(9)-glykolsäure (WIL, WEIL). Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung entsteht Fluorenylidenessigsäure (S., J.).



**2.7-Dibrom-fluoren-[oxyessigsäure]-(9)-methylester**  $C_{16}H_{12}O_3Br_2$ , Formel XII (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenoxalsäure-methylester mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (SIEGLITZ, *B.* 53, 2241, 2244). — Nadeln (aus Ligroin). *F:* 108°. — Liefert beim Kochen mit alkoholischer oder konzentrierter wäßriger Kalilauge 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure.

**2.7-Dibrom-fluoren-[oxyessigsäure]-(9)-äthylester**  $C_{17}H_{14}O_3Br_2$ , Formel XII (R =  $C_2H_5$ ). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SIEGLITZ, *B.* 53, 2244). — Stäbchen (aus Ligroin). *F:* 119—120°.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_3$ .

1. **3-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -benzyl-acrylsäure, 4-Oxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\alpha$ -benzyl-acrylsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Natriumsalzes der Hydrozimtsäure mit Anisaldehyd und Acetanhydrid auf 150—170° (INGOLD, SHOFFER, *Soc.* 1929, 449, 451; vgl. I., FIGGOTT, *Soc.* 121, 2386). — Nadeln (aus Alkohol).



F: 171,5° (I., SH.). Thermische Analyse des Systems mit  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure (Eutektikum bei 113,8° und 43,2% 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure): I., SH., Soc. 1929, 452. Leicht löslich in Natronlauge, löslich in heißer Sodalösung (I., P.). — Lagert sich beim Behandeln mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung bei 85° zu 44% in  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure um (I., SH.). Entfärbt sofort kalte Permanganat-Lösung unter Bildung von Phenylessigsäure, Anissäure und Benzoesäure (I., P.).

**Methylester**  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Methanol oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Methyljodid (INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1929, 453). — Prismen (aus Ligroin). F: 55°. Kp<sub>11–12</sub>: 245°. — Bleibt beim Erhitzen auf ca. 220° unverändert. Wird bei ca. 24-stdg. Kochen mit Natriummethylat-Lösung nicht angegriffen. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure.

**Äthylester**  $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1929, 453). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 45°. Kp<sub>10–11</sub>: 240—241°. — Bleibt beim Erhitzen auf ca. 220° unverändert. Lagert sich beim Behandeln mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung bei 85° zu 43% in  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure-äthylester um; Geschwindigkeit der Umlagerung: I., SH. Wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure verseift.

2. **1-Phenyl-3-[4-oxyl-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-oxyl-benzyl]-acrylsäure,  $\alpha$ -[4-Oxyl-benzyl]-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$ .

**$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-methoxy-benzyl]-acrylsäure,  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$ . B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Methoxy-hydrozimtsäure mit Benzaldehyd in Acetanhydrid auf 150—170° (INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1929, 449, 451; vgl. I., FRIGGOTT, Soc. 121, 2387, 2388). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165,5° (I., SH.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure: I., SH. Unlöslich in kalter Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge (I., P.). — Lagert sich beim Erwärmen mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung auf 85° zu 56% in 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure um (I., SH.). Entfärbt kalte alkalische Permanganat-Lösung sofort unter Bildung von 4-Methoxy-phenylessigsäure, Anissäure und Benzoesäure (I., P.).

**Methylester**  $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Methanol oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Methyljodid (INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1929, 453). — Kp<sub>14–15</sub>: 237—238°.  $n_D^{20}$ : 1,5890;  $n_D^{25}$ : 1,5968;  $n_D^{30}$ : 1,6022. — Wird durch Erhitzen auf ca. 220° oder längeres Kochen mit Natriummethylat-Lösung nicht verändert. Bei 72-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° werden 37% des Esters in 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure-methylester umgelagert. Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure.

**Äthylester**  $C_{19}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot C_6H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, SHOPPEE, Soc. 1929, 453). — Kp<sub>13–14</sub>: 235°.  $n_D^{20}$ : 1,5833;  $n_D^{25}$ : 1,5897. — Bleibt beim Erhitzen auf ca. 220° unverändert. Lagert sich beim Behandeln mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung bei 85° zu 56% in 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-zimtsäure-äthylester um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung: I., SH. Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure.

3.  **$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[2-oxymethyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxymethyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[2-Oxymethyl-phenyl]-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**2-Nitro-2-phenoxy-methyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Nitro- $\alpha$ -[2-phenoxy-methyl-phenyl]-zimtsäure**  $C_{23}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 2-Phenoxy-methyl-phenylessigsäure mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 100° (v. BRAUN, ZOBEL, B 56, 2147). — Blaugelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152—153°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd in Ammoniak 2-Amino- $\alpha$ -[2-phenoxy-methyl-phenyl]-zimtsäure.

5. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{17}H_{16}O_3$ .

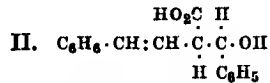
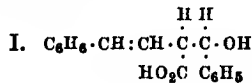
1. **4-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1)**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

3. **Nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1)**  $C_{13}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Eine Lösung des Kaliumsalzes entsteht bei allmählichem

Eintragen von 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) in Kaliummethylat-Lösung unter Eiskühlung oder längerem Schütteln einer 1,4%igen ätherischen Lösung von 3-Brom-3-nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) mit Kaliummethylat-Lösung; die eiskalte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kohlendioxyd zersetzt (NEBER, PAESCHKE, B. 59, 2141, 2144, 2145). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 110°. — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung 3-Brom-3-nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1). — Kaliumsalz. Ist in wäßr. Lösung beständig; die Lösung ist rot.

**3-Brom-3-nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1)**  $C_{18}H_{18}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CBr(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln des Kaliumsalzes des 3-Nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) (s. o.) mit Natriumhypobromit-Lösung (NEBER, PAESCHKE, B. 59, 2141, 2145). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 129°. — Gibt bei der Einw. von Kaliummethylat in Methanol + Äther das Kaliumsalz des 3-Nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-butens-(1) zurück.

**2. 1-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -styryl-hydrozimtsäure,  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]- $\beta$ -benzyl iden-propionsäure**  $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Im Einklang mit der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoff-Atomen wurden zwei diastereoisomere Reihen erhalten, die den Formeln I und II entsprechen, aber nicht zugeordnet werden konnten. Anhaltspunkte für Stereoisomerie an der Doppelbindung liegen nicht vor (vgl. STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2316; SCHENCK, J. pr. [2] 134 [1932], 235, 240).



a) **Derivate der 1-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) der Formel I (oder II)**.

**1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—154°**  $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. In geringer Menge beim Behandeln von 2c-Phenyl-3c-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1c) vom Schmelzpunkt 145—146° (S. 237) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure, neben dem Lacton der Ausgangssäure (Syst. Nr. 2468) (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2319). Durch Verseifung des 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylesters vom Schmelzpunkt 92—92,5° mit Sodalösung (St., Sch.). — Nicht rein erhalten. F: 152—154°. — Beim Kochen mit Sodalösung wird Benzaldehyd abgespalten. Liefert beim Behandeln mit Diazomethan den Methylester vom Schmelzpunkt 92—92,5° zurück.

**1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 93—94°**  $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot C_6H_5$ . B. Neben geringen Mengen 1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 96° (S. 237) beim Aufbahren von 2c-Phenyl-3c-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1c)-methylester vom Schmelzpunkt 124—125° (S. 238) mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2322). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 93—94°.

**1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 92—92,5°**  $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Neben etwas 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 87° (S. 237) beim Behandeln von 2c-Phenyl-3c-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1c)-methylester vom Schmelzpunkt 124—125° (S. 238) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2319). Bei der Einw. von Diazomethan auf 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—154° (s. o.) (St., Sch.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 92—92,5°. — Ist gegen Permanganat unbeständig. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 69—70° (S. 230). Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht Dibenzylidenpropionsäure.

b) **Derivate der 1-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) der Formel II (oder I)**<sup>1)</sup>.

**1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)**  $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2t-Phenyl-3c-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1c) vom Schmelzpunkt 168° (S. 238) oder 2t-Phenyl-3t-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-

<sup>1)</sup> Die zugehörige freie 1-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) (F: 148—149°) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von STOERMER, KELLER (B. 64 [1931], 2786, 2790; vgl. a. St., ABRAND, B. 64, 2794, 2796) beschrieben.

carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 185—186° (S. 239) beim Aufbewahren mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2321). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 160—161°. — Ist gegen Permanganat unbeständig. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodablösung unter Bildung von Benzaldehyd. Liefert beim Behandeln mit Diazomethan 1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 96° (s. u.).

**1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—152,5°**  
 $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Aufbewahren von 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 168° (S. 238) oder von 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>t</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 185—186° (S. 239) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2314, 2318). Entsteht in geringer Menge bei gleicher Behandlung von 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 122° (S. 238), neben dem Lacton der Ausgangsverbindung (F: 120° bis 121°) (Syst. Nr. 2468) (Str., Sch.). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 152—152,5°. — Entfärbt Permanganat sofort, eine Lösung von Brom in Chloroform allmählich. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol entsteht  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure (S. 230). Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge im Wasserstoffstrom Benzaldehyd, Essigsäure und  $\beta$ -Benzyliden-propionsäure. Beim Kochen mit einem Gemisch von Essigsäure und Schwefelsäure entsteht neben anderen Verbindungen trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3). Gibt bei der Einw. von Diazomethan einen Methylester vom Schmelzpunkt 87° (s. u.).

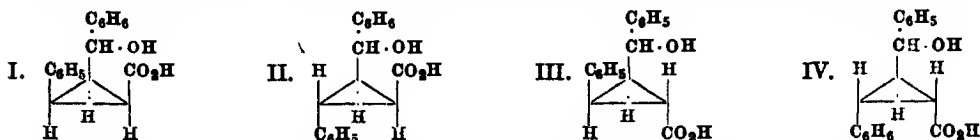
**1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 96°**  
 $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot C_6H_5$ . B. s. S. 236 im Artikel 1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 93—94°. Entsteht ferner bei der Einw. von Diazomethan auf 1-Formyloxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) (F: 160—161°) (s. S. 236) (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2321). — F: 96°.

**1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 87°**  
 $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. s. o. im Artikel 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 92—92,5°. Entsteht ferner bei der Einw. von Diazomethan auf 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—152,5° (s. o.) (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2318). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 87°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 50—51° (S. 230). Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge entsteht Dibenzylidenpropionsäure.

**3. 2-Oxy-2.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzyliden-buttersäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Methylester  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 165). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und Methanol  $\beta$ -Phenyl-cinnamylidoneisessigsäure-methylester (KÖHLER, BUTLER, Am. Soc. 48, 1047).

**4. 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot HC \begin{matrix} \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{matrix}$ . Die 8 möglichen Racemformen dieser Verbindung werden paarweise durch die Formeln I—IV wiedergegeben. Die Lage der Gruppen  $C_6H_5$  und OH in der  $C_6H_5 \cdot CH(OH)$ -Seitenkette ließ sich bisher nicht ermitteln; die entsprechenden Isomerenpaare werden daher willkürlich durch die Indices a und b unterschieden (vgl. STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2568). Von diesen 8 Stereoisomeren sind bis 1930 die im folgenden aufgeführten 5 Formen beschrieben. Die noch fehlenden 3 Säuren III b (Formel III; F: 188—189°), IV a (Formel IV; F: 152—153°) und IV b (Formel IV; F: 151—152°) wurden nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von SCHENCK (J. pr. [2] 184 [1932], 229, 242, 246) erhalten.



a) **2<sup>c</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 145—146°, 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Ia**  $C_{17}H_{16}O_3$ , Formel I. B. Bei kurzem Kochen des zugehörigen Lactons (F: 133,5° bis 134°) (Syst. Nr. 2468) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2578). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 145—146° unter Zersetzung (Str., Sch., B. 60, 2578). — Liefert bei der Einw. von Chromtricyd in Eisessig

vorwiegend das zugehörige Lacton zurück neben geringen Mengen 2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Syst. Nr. 1300) (Str., SCH., B. 60, 2580). Beim Behandeln mit Permanganat in Sodalösung entsteht in geringer Menge ein Gemisch von 2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) und 2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Syst. Nr. 1300) (Str., SCH., B. 60, 2580). Beim Aufbewahren in saurer Lösung oder Kochen mit Methanol und etwas Schwefelsäure wird das Lacton (F: 133,5—134°) regeneriert (Str., SCH., B. 60, 2578). Dieses erhält man auch neben geringen Mengen 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—154° (S. 236) beim Aufbewahren mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (Str., SCH., B. 61, 2319). Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther den zugehörigen Methyl-ester (F: 124—125°), beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung geringere Mengen desselben Esters neben dem Ausgangslacton vom Schmelzpunkt 133,5—134° (Str., SCH., B. 60, 2578).

**Methylester**  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2578). — Nadeln. F: 124° bis 125° (Str., SCH., B. 60, 2578). — Gibt beim Erhitzen trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (Str., SCH., B. 60, 2579). Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht hauptsächlich 2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>)-methylester (Syst. Nr. 1300) (Str., SCH., B. 60, 2579). Entfärbt langsam eine Lösung von Brom in Chloroform (Str., SCH., B. 60, 2579). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentabromid in Äther trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) und 1-Brom-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester(?) (F: 131—132°) (E II 9, 490) (Str., SCH., B. 60, 2586). Beim Kochen mit Eisessig entsteht das Lacton der 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxybenzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Ia (Syst. Nr. 2468) (Str., SCH., B. 60, 2579). Beim Aufbewahren mit Eisessig und konz. Schwefelsäure erhält man 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 92—92,5° (S. 236) und wenig 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester vom Schmelzpunkt 87° (S. 237) (Str., SCH., B. 61, 2319). Reagiert analog mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure (Str., SCH., B. 61, 2322).

b) **2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) vom Schmelzpunkt 171—172°, 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Ib**  $C_{17}H_{16}O_3$ , Formel I auf S. 237. B. Bei kurzem Kochen des zugehörigen Lactons (F: 168—169°) (Syst. Nr. 2468) mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2580; Sch., J. pr. [2] 134 [1932], 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (Zers.) (Sch.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2<sup>o</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Syst. Nr. 1300) (Str., SCH.). Regeneriert erst nach monatelangem Aufbewahren in saurer Lösung das zugehörige Lacton (Str., SCH., B. 60, 2577, 2580).

c) **2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) vom Schmelzpunkt 122°, 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) IIa**  $C_{17}H_{16}O_3$ , Formel II auf S. 237. B. Beim Verseifen des zugehörigen Lactons (F: 120—121°) (Syst. Nr. 2468) mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2581). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122° (Zers.) (Str., SCH., B. 60, 2581). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Syst. Nr. 1300) (Str., SCH., B. 61, 2318). Bleibt bei ca. 1-stdg. Kochen mit 50%iger alkoholischer Kalilauge unverändert (Str., SCH., B. 60, 2581). Gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther den entsprechenden Methylester (F: 73—74°), während bei der Einw. von Dimethylsulfat das zugehörige Lacton (F: 120—121°) regeneriert wird (Str., SCH., B. 60, 2581). Dieses entsteht auch beim Aufbewahren in saurer Lösung, bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid oder, neben geringen Mengen 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152° bis 152,5° (S. 237), beim Behandeln mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (Str., SCH., B. 60, 2577, 2581; 61, 2318).

**Methylester**  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2581). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 73—74°. — Ist gegen Brom in Chloroform beständig. Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>)-methylester (Syst. Nr. 1300).

d) **2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) vom Schmelzpunkt 168°, 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) II b**  $C_{17}H_{16}O_3$ , Formel II auf S. 237. B. Neben dem zugehörigen Lacton (F: 112°) (Syst. Nr. 2468) und 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>o</sup>-[ $\alpha$ -brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (F: 167°) (E II 9, 491) beim Behandeln von 4<sup>o</sup>-Amino-2<sup>t</sup>-3<sup>t</sup>-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Syst. Nr. 1907) mit Nitrosylbromid und 48%iger Bromwasserstoffsäure in Äther unterhalb — 5° (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2588). In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der Einw. von äther. Nitrosylbromid-Lösung auf eine Lösung des Hydrochlorids der 3<sup>o</sup>-Amino-2<sup>t</sup>-4<sup>t</sup>-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) (Str., SCHENCK, B. 60, 2577, 2578, 2582) oder auf 3<sup>o</sup>-Amino-2<sup>t</sup>-4<sup>t</sup>-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1<sup>o</sup>) unter Kühlung (Str., SCHENCK, B. 61, 2317). Beim Behandeln des Methylesters (s. u.) mit kalter alkoholischer Kalilauge (Str., NEUMARKER,

SCHMIDT, *B.* 58, 2717; vgl. St., SCHENCK, *B.* 60, 2566, 2582). Beim Erwärmen des zugehörigen Lactons (F: 112°) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (St., SCHENCK, *B.* 61, 2318). — Krystalle mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Methanol). Schmilzt wasserhaltig bei 159° (St., N., SCHMIDT), wasserfrei bei 168° (St., ASBRAND, *B.* 64 [1931], 2796; SCHENCK, *J. pr.* [2] 134 [1932], 228). Löslich in siedendem Äther, schwer löslich in Benzol (St., SCHENCK, *B.* 60, 2578, 2588). — Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2t-Phenyl-3c-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1°) (Syst. Nr. 1300) (St., SCHENCK, *B.* 61, 2318). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Suspension unter Kühlung bildet sich 1-Chlor-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) (St., SCHENCK, *B.* 61, 2322). Wird bei monatelangem Aufbewahren in saurer Lösung nicht lactonisiert und geht erst beim Kochen mit Acetanhydrid in das Lacton (F: 112°) über (St., SCHENCK, *B.* 60, 2577, 2580, 2582). Gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther den entsprechenden Methyl ester (s. u.), während bei der Methylierung mit Methanol und Salzsäure oder mit Dimethylsulfat in Sodaaflösung daneben noch das Lacton (F: 112°) entsteht (St., SCHENCK, *B.* 60, 2582, 2589). Liefert beim Aufbewahren mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152–152,5° (S. 237); reagiert analog mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure (St., SCHENCK, *B.* 61, 2318, 2321).

**Methylester** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus der Säure durch Einw. von Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2582, 2589). Beim Behandeln von 3c-Amino-2t.4c-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1°)-methylester mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (St., NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2717; vgl. St., SCHENCK, *B.* 60, 2566, 2582). — Nadeln (aus verd. Methanol), Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86° bis 87° (St., SCHENCK, *B.* 60, 2582, 2589). — Gibt beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2t-Phenyl-3c-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1°)-methylester (Syst. Nr. 1300) (St., SCHENCK, *B.* 60, 2582, 61, 2318). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Äther, Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Zinkstaub und etwas rotem Phosphor auf dem Wasserbad und Verseifen des entstandenen Esters mit kalter alkoholischer Kalilauge erhält man sehr geringe Mengen einer gesättigten, halogenfreien Säure (F: ca. 172°) (St., N., SCHMIDT; vgl. St., SCHENCK, *B.* 60, 2566). Liefert bei der Umsetzung mit Phosphorpentabromid 2t-Phenyl-3c-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1°)-methylester (F: 112°) (E II 9, 491) (St., SCHENCK, *B.* 60, 2589).

**Amid** C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·NH<sub>2</sub>. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der 2-Phenyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) IIb (Syst. Nr. 2468) mit konz. Ammoniak und wenig Alkohol (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2589). — F: 142°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 2-Phenyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) IIb.

e) **2t-Phenyl-3t-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1°) vom Schmelzpunkt 185–186°, 2-Phenyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) IIIa** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>, Formel III auf S. 237. *B.* Beim Behandeln von 3t-Amino-2t.4c-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1°) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2572, 2583; vgl. St., KELLER, *B.* 64 [1931], 2789, 2790). Beim Kochen des Lactons der 2-Phenyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Ia (Syst. Nr. 2468) mit 50%iger Kalilauge (St., SCH., *B.* 60, 2572, 2583). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185–186° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Äther (St., SCH., *B.* 60, 2583). — Liefert bei der Destillation trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (St., SCH., *B.* 60, 2583). Bei kurzem Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht 2t-Phenyl-3t-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1°) (Syst. Nr. 1300) (St., SCH., *B.* 60, 2583). Ist gegen Brom in Chloroform einige Zeit beständig (St., SCH., *B.* 60, 2583). Bleibt beim Aufbewahren in saurer Lösung unverändert; wird auch beim Kochen mit Acetanhydrid nicht lactonisiert (St., SCH., *B.* 60, 2581, 2583). Gibt beim Aufbewahren mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152–152,5° (S. 237); reagiert analog mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure (St., SCH., *B.* 61, 2318, 2321). — Kaliumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser (St., SCH., *B.* 60, 2583).

**Methylester** C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2583). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 75–76°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2t-Phenyl-3t-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1°)-methylester (Syst. Nr. 1300). Ist gegen Brom in Chloroform längere Zeit beständig.

## 6. Oxy-carbonsäuren C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>.

**4-Oxy-1.5-diphenyl-penten-(1)-carbonsäure-(3)-nitril (?), β-Oxy-γ-phenyl-α-styryl-butyronitril (?)** C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(CN)·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (?). *B.* Neben Styrylcyanessigsäure-äthylester bei der Einw. von Phenylacetaldehyd auf Cyanessigsäure in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (LINTSEY, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2746). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 220°.

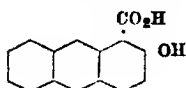
**k) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-20}O_3$ .**

**1. Oxy-carbonsäuren  $C_{15}H_{10}O_3$ .**

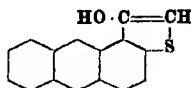
1. **2-Oxy-anthracen-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel I.

**2-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_{10}O_2S = HS \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zink in verd. Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Gelbes Pulver. Löst sich in verd. Sodalösung mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

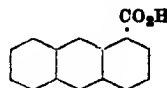
**2-Carboxymethylmercapto-anthracen-carbonsäure-(1), S-[1-Carboxy-anthryl-(2)]-thioglykolsäure**  $C_{17}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(1) mit Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). Beim Erwärmen von 2-Carboxymethylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zink in verd. Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel). — Hellgelbes Pulver. Löst sich in Sodalösung mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe, die bald nach Braun umschlägt. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgendem Behandeln mit alkoh. Natronlauge 4-Oxy-[anthraceno-2'.1':2.3-thiophen] (Formel II; Syst. Nr. 2391). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel.



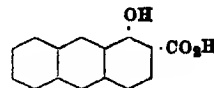
I.



II.



III.



IV.

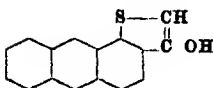
2. **10-Oxy-anthracen-carbonsäure-(1), Anthranol-(9)-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel III, ist desmotrop mit Anthron-(9)-carbonsäure-(4), Syst. Nr. 1300.

**10-Acetoxy-anthracen-carbonsäure-(1)**  $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Anthron-(9)-carbonsäure-(4) und Acetanhydrid in Pyridin (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1778). — F: 231—235°. — Einw. von Salpetersäure in Eisessig: *B., C., G.*

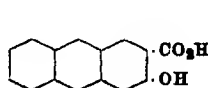
3. **1-Oxy-anthracen-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel IV.

**1-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{10}O_2S = HS \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 1-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Zink in heißem verdünntem Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Gelbes Pulver. Löst sich in verd. Sodalösung mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

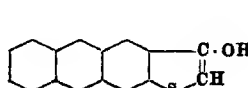
**1-Carboxymethylmercapto-anthracen-carbonsäure-(2), S-[2-Carboxy-anthryl-(1)]-thioglykolsäure**  $C_{17}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 1-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(2) mit Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Hellgelbes Pulver. Löst sich in Sodalösung mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe, die bald nach Braun umschlägt. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgendem Behandeln mit alkoh. Natronlauge 4-Oxy-[anthraceno-1'.2':2.3-thiophen] (Formel V; Syst. Nr. 2391). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel.



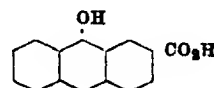
V.



VI.



VII.



VIII.

4. **3-Oxy-anthracen-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel VI.

**3-Carboxymethylmercapto-anthracen-carbonsäure-(2), S-[3-Carboxy-anthryl-(2)]-thioglykolsäure**  $C_{17}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Carboxymethylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub in siedendem 12%igem Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 427905; *Frdl.* 15, 711). — Gelbes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Nitrobenzol und siedendem Wasser, löslich in siedendem Eisessig mit gelblicher Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Chlorsulfonsäure mit tieferer, nach Braun umschlagender Farbe. Schwer löslich in kalten, leicht in heißen Alkalien mit olivgrüner Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—170° 4-Oxy-[anthraceno-2'.3':2.3-thiophen] (Formel VII; Syst. Nr. 2391). Dieses erhält man auch beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Verseifen mit warmer wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge. — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel.

5. **9-Oxy-anthracen-carbonsäure-(2), Anthranol-(9)-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel VIII, ist desmotrop mit Anthron-(9)-carbonsäure-(2), Syst. Nr. 1300.

**9-Acetoxy-anthracen-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthron-(9)-carbonsäure-(2) und Acetanhydrid in Pyridin (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1780). — Essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig). F: 253—255° (Zers.). — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig bei Zimmertemperatur und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid in kaltem Pyridin 10-Nitro-9-acetoxy-anthracen-carbonsäure-(2).

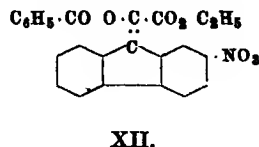
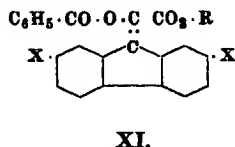
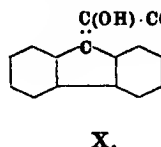
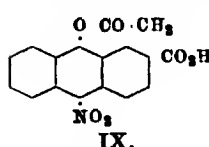
**10-Nitro-9-acetoxy-anthracen-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{11}O_6N$ , Formel IX. B. Durch Nitrieren von 9-Acetoxy-anthracen-carbonsäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig bei Zimmertemperatur und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid in kaltem Pyridin (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1780). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 228° (Zers.).

6.  **$\alpha$ -Oxy-fluorenylidenessigsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -diphenylen-acrylsäure**  $C_{15}H_{10}O_3$ , Formel X, ist desmotrop mit Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure (Fluorenoxalsäure), Syst. Nr. 1300.

**$\alpha$ -Methoxy-fluorenylidenessigsäure-methylester,  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ - $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester, Fluorenoxalsäure-methylester-enol-methyläther**  $C_{17}H_{14}O_3 =$

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} C : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Leiten von Diazomethan durch eine Lösung von Fluorenoxalsäure-methylester (Syst. Nr. 1300) in absol. Äther (KUHN, LEVY, B. 61, 2243, 2245). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60° (gelbe Schmelze). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Petroläther; die Lösungen sind gelb. Unlöslich in Alkalien.

**$\alpha$ -[4-Nitro-benzoyloxy]-fluorenylidenessigsäure-methylester,  $\alpha$ -[4-Nitro-benzoyloxy]- $\beta$ - $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester, Fluorenoxalsäure-methylester-enol-[4-nitro-benzoat]**  $C_{23}H_{18}O_6N =$   
 $\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{matrix} C : C(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Fluorenoxalsäure-methylester und 4-Nitro-benzoylchlorid in 2 n-Natronlauge + Äther (KUHN, LEVY, B. 61, 2243, 2245). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 255° (unkorr.; Berl-Block).



**2,7-Dichlor- $\alpha$ -benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-äthylester, 2,7-Dichlor-fluorenoxalsäure-äthylester-enol-benzoat**  $C_{24}H_{16}O_4Cl_2$ , Formel XI (X = Cl, R =  $C_2H_5$ ). B. Aus der Natriumverbindung des 2,7-Dichlor-fluorenoxalsäure-äthylesters (Syst. Nr. 1300) und Benzoylchlorid in Alkohol (SIEGLITZ, SCHATZKES, B. 54, 2077). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156—157°.

**2,7-Dibrom- $\alpha$ -benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-methylester, 2,7-Dibrom-fluorenoxalsäure-methylester-enol-benzoat**  $C_{23}H_{14}O_4Br_2$ , Formel XI (X = Br, R =  $CH_3$ ). B. Analog der vorangehenden Verbindung (SIEGLITZ, B. 53, 2243). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 174—175° zu einer trüben Flüssigkeit.

**2,7-Dibrom- $\alpha$ -benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-äthylester, 2,7-Dibrom-fluorenoxalsäure-äthylester-enol-benzoat**  $C_{24}H_{16}O_4Br_2$ , Formel XI (X = Br, R =  $C_2H_5$ ). B. Analog den vorangehenden Verbindungen (SIEGLITZ, B. 53, 1241). — Gelbe Stäbchen (aus Eisessig). F: 152—153°.

**2-Nitro- $\alpha$ -benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-äthylester, 2-Nitro-fluorenoxalsäure-äthylester-enol-benzoat**  $C_{24}H_{17}O_6N$ , Formel XII. B. Aus der Kaliumverbindung des 2-Nitro-fluorenoxalsäure-äthylesters und Benzoylchlorid in absol. Alkohol (WISLIGENUS, WEITEMEYER, A. 436, 3, 8). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge.

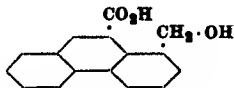
## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ .

1. **1,1-Diphenyl-cyclopropen-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{12}O_3 =$   
 $\begin{matrix} HO \cdot C \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C \end{matrix} CO_2H$ .

**1,1-Diphenyl-cyclopropen-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{14}O_3 =$   
 $\begin{matrix} HO \cdot C \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C \end{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 1,1-Diphenyl-cyclopropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester, Syst. Nr. 1300.

**Hypobromit des 1.1-Diphenyl-cyclopropen-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(2)-äthylesters**  
 $C_{18}H_{15}O_3Br = \begin{matrix} Br \cdot O \cdot C \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Eine von STAUDINGER, REBER (*Helv.* 4, 15) so formulierte Verbindung wird als 2-Brom-1.1-diphenyl-cyclopropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1300) abgehandelt.

2. **1-Oxymethyl-phenanthren-carbonsäure-(10)**  $C_{15}H_{13}O_3$ , s. nebenstehende Formel.



**1-Phenoxymethyl-phenanthren-carbonsäure-(10)**  $C_{22}H_{19}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln einer schwefelsauren Lösung von diazotierter 2-Amino- $\alpha$ -[2-phenoxymethyl-phenyl]-zimtsäure mit Kupferpulver (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2148). — Bläugelbe Prismen (aus Alkohol). F: 201°.

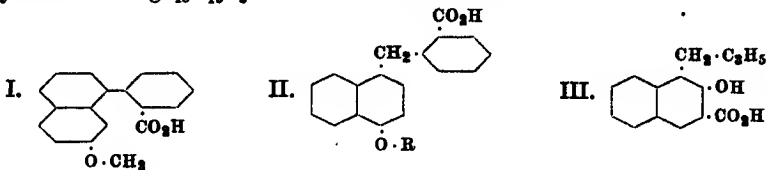
1) **Oxy-carbonsäuren**  $C_nH_{2n-22}O_3$ .

1. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{17}H_{13}O_3$ .

**7-Methoxy-1-[2-carboxy-phenyl]-naphthalin, 2-[7-Methoxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure**  $C_{18}H_{14}O_3$ , Formel I. B. Durch kurzes Kochen von 5-Amino-2-[4-amino-7-methoxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure mit Kupfersulfat in verd. Alkohol (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; *Frdl.* 16, 1444; *C.* 1930 I, 3241). — Gelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in Nitrobenzol mit orangeroter, in Lauge mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. — Liefert bei der Einw. von Chlorsulfonsäure eine als 4-Methoxy-benzanthron formulierte Verbindung, die aber wahrscheinlich als 4'-Methoxy-[benzo-1'2':3.4-fluorenon] (E II 8, 244) aufzufassen ist (BEILSTEIN-Rodaktion).

2. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{18}H_{14}O_3$ .

1. **Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-glykolsäure**  $C_{18}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} C(OH) \cdot CO_2H$  (H 366). B. Durch Einw. von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Benzoylameisensäureäthylester in Äther und Verseifung des erhaltenen Esters (McKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* 127, 2525). — Nadeln mit 2H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 112—118°, wasserfrei bei 146—147° zu einer grünen Flüssigkeit. Die Lösung in konz. Salpetersäure ist grün. — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig auf dem Wasserbad Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-essigsäure. Beim Erwärmen mit Phosphorntachlorid entsteht Phenyl- $\alpha$ -naphthylchloroacetylchlorid. —  $AgC_{18}H_{13}O_3$ .



2. **4-Oxy-1-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin, 2'-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-o-toluylsäure**  $C_{18}H_{14}O_3$ , Formel II (R = H).

**4-Methoxy-1-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin, 2'-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-o-toluylsäure**  $C_{18}H_{14}O_3$ , Formel II (R = CH<sub>3</sub>). B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure mit Zinkstaub in verd. Natronlauge (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* 51, 3144). — Tafeln. F: 221—223° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe unter Bildung von 2-Methoxy-3.4-benzo-anthron-(9) (E II 8, 244).

3. **2-Oxy-1-benzyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{18}H_{14}O_3$ , Formel III.

**3-Oxy-4-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{19}H_{15}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_{10}H_9(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 168). Liefert beim Behandeln mit Kupferpulver in Benzol unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-athan (S. 403) (REBER, KRAMARSIČ, *B.* 62, 486). Zur Umsetzung mit Alkoholen und Aminen vgl. noch R., K.



3. Oxy-carbonsäuren  $C_{19}H_{16}O_3$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[naphthyl-(1)]-propionsäure  $C_{20}H_{18}O_3 =$   
 $CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$  (H 367). *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[naphthyl-(1)]-isobornsteinsäure auf 180° (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 74). Zur Bildung aus [4-Methoxy-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-carbinol und Malonsäure bei 115—130° vgl. noch FOSSE, *A. ch.* [9] 13, 108. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 116—117° (F.; B.). Löslich in Alkohol und Benzin (B.). — Ag  $C_{20}H_{17}O_3$ . Flocken (F.; B.).

m) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_3$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_3$ .

1. 4-Oxy-triphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 4-Oxy-triphenylessigsäure  $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (H 368). *B.* Durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure zunächst unter Eiskühlung (KERM, Dissert. [Gießen 1909], S. 8, 12; ROSTWOROWSKI, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1911], S. 22; DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 9). — F: 214° (R.; DE.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 250—270° unter 80—100 Atm. Anfangsdruck Dicyclohexylmethan, Tricyclohexylmethan, Cyclohexanol, Methan und Kohlendioxyd (IPATJEW, DOLGOW, *Bt.* [4] 43, 247; Ж. 60, 512). Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinol (DE.).

4-Methoxy-triphenylessigsäure  $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (H 368). *B.* Durch Kondensation von Benzilsäure mit Anisol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in siedendem Benzol (ROSTWOROWSKI, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1911], S. 25) oder in Eisessig + konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 9). In geringer Menge aus Diphenylchloroessigsäure und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol (SCMILTZ, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1906], S. 47). — Nadeln (aus verd. Methanol, Alkohol oder Benzol). F: 200—200,5° (nach vorangehendem Sintern) (R.), 194—195° (SCH.), 194° (D.). Das bei 174° schmelzende Präparat von BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI (*B.* 34 [1901], 3067) ist nicht rein gewesen (R.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Chloroform, Äther und heißem Methanol (R.). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat 3-Nitro-4-methoxy-triphenylcarbinol (D.).

4-Methoxy-triphenylacetonitril  $C_{21}H_{17}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$  (vgl. E I 170). Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (LIFSCHITZ, GIBBS, *B.* 61, 1469). — *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-triphenylchloromethan mit überschüssigem Quecksilbercyanid auf 150° (L., G., *B.* 61, 1487). — Krystallinisch. F: 117—118°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — [4-Methoxy-triphenylmethyl]-ferrocyanid  $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2]_4 [Fe(CN)_6] + 2CHCl_3$ . *B.* Aus 4-Methoxy-triphenylmethylperchlorat (E II 6, 1014) und Kaliumferrocyanid in Chloroform (L., G., *B.* 61, 1490). Farblose Krystalle. Verliert bei 120—130° das Krystallchloroform. F: 238° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Tetralin, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: L., G., *B.* 61, 1474.

3-Chlor-4-oxy-triphenylessigsäure  $C_{20}H_{15}O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (H 368). *B.* Aus Benzilsäure und 2-Chlor-phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure zunächst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur (BORZUCHOWSKI, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1911], S. 22). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat 5-Chlor-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 26).

4-Methylmercapto-triphenylessigsäure  $C_{21}H_{18}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit Thioanisol in Gegenwart von wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid in Benzol (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 970). — Nadeln (aus Methanol, Alkohol oder Aceton). Erweicht bei 204° und schmilzt bei 208—210°. In der Siedehitze leicht löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, schwer in Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge auf 80° 4-Methylsulfon-triphenylessigsäure, mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad 4-Methylsulfon-triphenylessigsäure. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 220° eine ölige, fast schwarze Masse. Beim Aufbewahren mit 95%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 4-Methylmercapto-triphenylcarbinol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Benzol; beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel fand bisweilen von 120° an Bildung von Methylchlorid statt. — Ag  $C_{21}H_{17}O_2S$ . Amorph.

**4-Methylsulfon-triphenyllessigsäure**  $C_{21}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Methylmercapto-triphenyllessigsäure mit Brom und Kalilauge auf  $80^\circ$  (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 975). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $130^\circ$ . — Nach 4-jährigem Aufbewahren wurde der Zersetzungspunkt bei  $219$ — $220^\circ$  gefunden. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 4-Methylsulfon-triphenyllessigsäure.

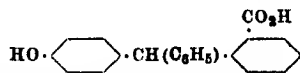
**4-Methylsulfon-triphenyllessigsäure**  $C_{21}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 4-Methylmercapto-triphenyllessigsäure oder 4-Methylsulfon-triphenyllessigsäure mit Permanganat in alkal. Lösung (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 975). — Prismen. Krystallisiert aus Methanol in Tafeln mit 1 Mol  $CH_3 \cdot OH$ . Gibt das Krystallmethanol bei längerem Erhitzen auf  $120^\circ$  ab. Die lösungsmittelfreie Substanz zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei ca.  $160^\circ$ ; sie ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Benzol. — Spaltet beim Erhitzen im Luftstrom auf  $225^\circ$  quantitativ Kohlendioxyd ab. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 4-Methylsulfon-triphenylcarbinol.

**4-Methylmercapto-triphenyllessigsäure-methylester**  $C_{22}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methylmercapto-triphenyllessigsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 971). — Prismen (aus Essigsäure oder verd. Methanol). *F.*:  $141^\circ$  bis  $142,5^\circ$ . In der Hitze ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Methanol und Ligroin.

## 2. 4'-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)

$C_{20}H_{16}O_3$ , s. nebenstehende Formel (H 369). *B.* Neben etwas

2'.4'-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) bei der Reduktion von 3-[2-Oxy-phenyl]-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid



$C_6H_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6H_5)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2H$  mit Zink und Salzsäure in Eisessig (ORNDORFF, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 2495). — *F.*:  $210$ — $211^\circ$  (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**4'-Acetoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{22}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat auf 4'-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (ORNDORFF, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 2496). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*:  $148^\circ$  (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, Methanol, Benzol und Eisessig.

**3.  $\alpha$ -Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4), Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)**  $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 369; E I 170). *F.*:  $198$ — $200^\circ$  (BLICKZ, *Am. Soc.* 46, 2570). Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist gelb (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* 481, 244). Relative Basizität: SK., F.

**4. Phenyl-p-diphenyl-glykolsäure, 4-Phenyl-benzilsäure**  $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2H$  (E I 170). *B.* Durch Umlagerung von 4-Phenyl-benzil mit alkoh. Kalilauge in Äther (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2244).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_3$ .

**1.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -triphenyl-propionsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenyl-hydracrylsäure**  $C_{21}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (E I 171). Zur Bildung aus Benzophenon und Phenyllessigsäure bei Belichtung vgl. DE FAZI, *R. A. L.* [6] 2, 268; *G.* 56, 189; *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 1926, 1291; *C.* 1926 I, 870; 1928 I, 2174. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $208$ — $209^\circ$ . — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Diphenylindon (DE F., *G.* 57, 548).

**2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -triphenyl-propionsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenyl-milchsäure**  $C_{21}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ .

**$\alpha,\beta,\beta$ -Triphenyl-milchsäure-äthylester**  $C_{23}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylbrenztraubensäure-äthylester in Äther unter Kühlung (KOHLEB, RICHTMYER, HESTER, *Am. Soc.* 53 [1931], 214, 219; vgl. BARDON, RAMART, *C. r.* 183, 216). — Nadeln (aus Äther). *F.*:  $118$ — $120^\circ$  (K., RI., H.).

## 3. 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure,

**4-Oxy-3-methyl-triphenyllessigsäure**  $C_{21}H_{18}O_3$ , s. neben-

stehende Formel (H 370). *B.* Durch Kondensation von Benzil-

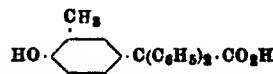
säure mit o-Kresol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig

bei gewöhnlicher Temperatur (DÉMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 9). — Gibt beim

Behandeln mit konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung und Ver-

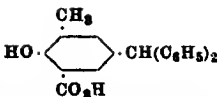
setzen des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol

(E II 6, 1017).



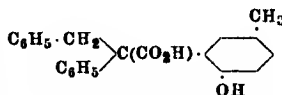
4. 4-Oxy-5-methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(3)

C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4-Oxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3) mit Zink und Eisessig (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 47). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 190,5—191,5°. In der Kälte leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalilauge und Sodalösung in der Wärme. Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure ist gelbbraun und wird beim Erhitzen dunkel. — Ammoniumsalz. Prismen. Schwer löslich in verd. Ammoniak.



3. Oxy-carbonsäuren C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>.

α,β-Diphenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure, Phenyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-benzyl-essigsäure C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Lactons (Syst. Nr. 2471) mit 5%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LÖWENBEIN, SIMONIS, B. 57, 2045). — KC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Ansäuern das Lacton zurück.

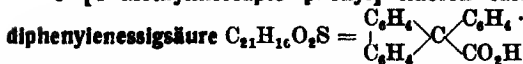


4. Oxy-carbonsäuren C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>.

δ-Oxy-α,γ-diphenyl-β-benzyl-n-valeriansäure C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·OH)·CH(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Als stereoisomere Lactone dieser Säure sind vielleicht die E II 7, 227 aufgeführten 4 Verbindungen C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> aufzufassen.

n) Oxy-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-26</sub>O<sub>3</sub>.

9-[4-Methylmercapto-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9), α-[4-Methylmercapto-phenyl]-diphenylenessigsäure C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S =



B. Durch Kondensation von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Thioanisol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 40—45° (BISTRZYCKI, KUBA, Helv. 4, 981). — Blättchen. F: ca. 170° (Zers.); der Schmelzpunkt hängt von der Art des Erhitzens ab. In der Hitze leicht löslich in Aceton, schwer in Chloroform und Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70° unter Kohlenoxyd-Abspaltung mit indigoblauer Farbe in Lösung.

o) Oxy-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>O<sub>3</sub>.

Di-α-naphthyl-glykolsäure, α-Naphthilsäure C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CO<sub>2</sub>H.

B. Durch Zusatz von alkoh. Kalilauge zu einer Lösung von α-Naphthil in Äther (GOMBERG, VAN NATTA, Am. Soc. 51, 2243). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 137—138° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach brauner Farbe.

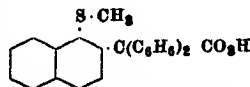
Diäthylamid C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N = (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CO·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von N,N-Diäthyl-oxamidsäure-äthylester mit überschüssigem α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, DUFF, B. 60, 1338). — Prismen (aus Alkohol und Chloroform). F: 196—197°. Schwer löslich in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst rot, dann bläulichschwarz und wird beim Erwärmen braun. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid in alkoh. Salzsäure Di-α-naphthyl-essigsäure-diäthylamid. Wird durch Kochen mit konz. Kalilauge nicht merklich verseift.

p) Oxy-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-30</sub>O<sub>3</sub>.

Diphenyl-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-essigsäure C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S,

s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Benzilsäure mit Methyl-α-naphthyl-sulfid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol (BISTRZYCKI, KUBA, Helv. 4, 977). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: ca. 204° (Zers.). Schwer löslich in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 200—225° unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 1-Methyl-



mercapto-2-benzhydryl-naphthalin über. Löst sich beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd mit schmutzig-olivgrüner Farbe. Gibt mit absol. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine rotbraune, beim Erwärmen auf ca. 50° unter Kohlenoxyd-Entwicklung eine bläulivviolette Lösung, von ca. 60° an tritt Schwefeldioxyd auf. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich.

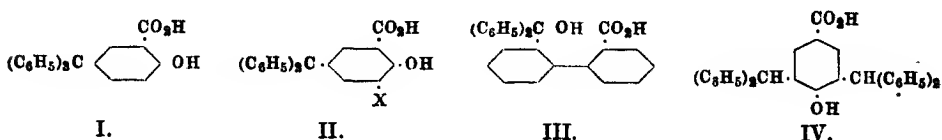
**Methylester**  $C_{26}H_{22}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_{10}H_8 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-essigsäure mit Dimethylsulfat in sehr verdünnter Kalilauge (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 978). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 185—186°. In der Hitze leicht löslich in Aceton, schwer in Methanol und Ligroin.

### q) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$ .

#### Oxy-carbonsäuren $C_{26}H_{20}O_3$ .

1. **4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3), 6-Oxy-3-trityl-benzoesäure**  $C_{26}H_{20}O_3$ , Formel I. *B.* Durch Kochen von Triphenylcarbinol mit Salicylsäuremethylester und Verseifen des entstandenen Esters mit siedendem Eisessig + Jodwasserstoffsäure (BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 634). — Nadeln (aus Benzin). F: 232°. Unlöslich in wäbr. Alkalien, mit alkoh. Natronlauge entsteht ein Natriumsalz. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Oxy-tetraphenylmethan. Bleibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 40° sowie beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig unverändert. Beim Kochen mit Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-4-oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3). Beim Stehenlassen in Salpetersäure in Eisessig wird 5-Nitro-4-oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) erhalten.

**4-Acetoxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3)**  $C_{28}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 635). — Krystallpulver (aus Benzin + Aceton). F: 210°. Unlöslich in Alkalilaugen.



**5-Brom-4-oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3)**  $C_{26}H_{19}O_3Br$ , Formel II (X = Br). *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) mit Brom in Eisessig (BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 635). — Prismen (aus Eisessig). F: 239°. Unlöslich in Alkalilaugen.

**5-Nitro-4-oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3)**  $C_{26}H_{19}O_5N$ , Formel II (X = NO<sub>2</sub>). *B.* Aus 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) und Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 635). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 226°. Unverändert löslich in verd. Natronlauge.

2. **2'-[α-Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2)**  $C_{26}H_{20}O_3$ , Formel III. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylsüreanhydrid mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (SBERGEJEW, *Ж.* 61, 1429; *C.* 1930 II, 391). Durch Oxydation von 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (Ss.). Beim Kochen des zugehörigen Lactons (Syst. Nr. 2473) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (Ss.). — Amorph. Wird beim Reiben elektrisch. Sintert bei ca. 85° und schmilzt bei 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die alkal. Lösung opalesciert schwach und schäumt beim Schütteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Lacton zurück. Beim Erhitzen mit Jod und rotem Phosphor in wenig Wasser enthaltendem Eisessig bilden sich 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2) und wenig 9,9-Diphenyl-fluorencarbonsäure-(4). Die letztgenannte Säure entsteht auch beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig. —  $AgC_{26}H_{19}O_3$ . Amorph. Lichtempfindlich.

3. **Bis-p-diphenyl-glykolsäure, 4,4'-Diphenyl-benzilsäure**  $C_{26}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$  (E I 172). *B.* Beim Behandeln von 4,4'-Diphenyl-benzil mit Magnesiumjodid + Magnesium in Äther + Benzol, Einleiten von Luft, Zersetzen mit Wasser und Verseifen des entstandenen polymeren 4,4'-Diphenyl-benzilsäureanhydrids(?) [Zersetzungspunkt 250°; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe] mit heißer Kalilauge (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2244). — F: 185—186°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

r) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**4-Oxy-3.5-dibenzhydryl-benzoesäure**  $C_{23}H_{26}O_3$ , Formel IV. B. Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit Benzhydrylchlorid auf  $180^\circ$  (VAN ALPHEN, R. 46, 802). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $252^\circ$  (Maquennescher Block). Unverändert löslich in verd. Kalilauge. [MATERNE]

## 2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_8H_{14}O_4$ .

**1-Oxy-3-Isoamyloxy-cyclohexylessigsäure-äthylester**  $C_{18}H_{34}O_4 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}(\text{O} \cdot C_5H_{11}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Isoamyloxy-cyclohexanon-(1) und Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Magnesium und etwas Jod in äther. Lösung (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, A. 462, 291). — Ziemlich dicke Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ :  $175^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf  $150^\circ$  3(oder 5)-Isoamyloxy- $\Delta^1$ -cyclohexenylessigsäure-äthylester.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_{16}O_4$ .

**1.1.5-Trimethyl-cyclopentandiol-(4.5)-carbonsäure-(2), Dioxydihydro- $\alpha$ -campholytsäure**  $C_9H_{16}O_4 = \begin{array}{l} H_2C - \text{CH}(\text{CO}_2H) \\ | \\ HO \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Aktive Form (?) (H 373).

B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von linksdrehender  $\alpha$ -Campholytsäure (E II 9, 40) mit Permanganat in kalter verdünnter Sodalösung (vgl. H 373) oder mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Natronlauge bei  $60^\circ$  oder in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, Soc. 121, 1548, 1549). — F:  $159^\circ$  bis  $160^\circ$ . Unlöslich in trockenem Äther in der Kälte.

**Diacetylderivat**  $C_{13}H_{20}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 C_9H_{14}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2H$ . B. Durch Kochen von Dioxydihydro- $\alpha$ -campholytsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, Soc. 121, 1548). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F:  $122^\circ$ . Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

3. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_{18}O_4$ .

**1.1-Dimethyl-3-[ $\alpha$ . $\beta$ -dioxy-isobutyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2), Dioxydihydrochrysanthemumsäure, Dioxypprethronsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 =$

$(\text{CH}_3)_2 \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2H \end{array}$  B. Bei der Oxydation von Chrysanthemumsäure (E II

9, 45) mit Permanganat in neutraler wässriger Lösung bei  $0^\circ$  (YAMAMOTO, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 3, 209; C. 1926 I, 693). — Nadeln. F:  $146^\circ$ . — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure trans-Caronsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$ . Nadeln.

4. Oxy-carbonsäuren  $C_{18}H_{34}O_4$ .

**12-[2.3-Dioxy-cyclopentyl]-dodecan-carbonsäure-(1), Dioxydihydrochaulmoograsäure**  $C_{18}H_{34}O_4 = \begin{array}{l} HO \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ H_2C - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CO}_2H$ . Zur Konfiguration der beiden Formen vgl. SHRINER, ADAMS, Am. Soc. 47, 2733; PERKINS, Am. Soc. 48, 1717.

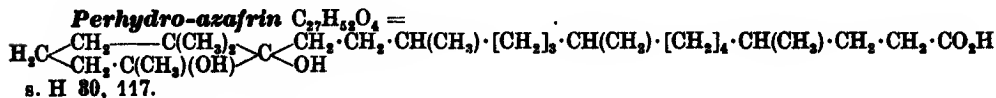
a) **Höherschmelzende rechtsdrehende Form,  $\alpha$ -Dioxydihydrochaulmoograsäure**  $C_{18}H_{34}O_4 = (\text{HO})_2C_2H_7 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CO}_2H$  (H 374). Zur Bildung durch Oxydation von Chaulmoograsäure (H 374) vgl. PERKINS, Am. Soc. 48, 1718, 1719. — Blättchen (aus Chloroform oder Essigester). F:  $106^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +4,9^\circ$  (Alkohol; c = 10). — Bei der Oxydation mit Permanganat in 90%iger Essigsäure bei  $20$ — $25^\circ$  entsteht Pentadecan-tricarbonsäure-(1.3.15) (P., Am. Soc. 48, 1725). Gibt mit Aceton bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure  $\alpha$ -Isopropylidendioxydihydrochaulmoograsäure (Syst. Nr. 2847) (P., Am. Soc. 48, 1716, 1722).

**Methylester**  $C_{18}H_{36}O_4 = (\text{HO})_2C_2H_7 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 375). Blättchen (aus Methanol, Ligroin oder Alkohol). F:  $79^\circ$  (PERKINS, Am. Soc. 48, 1722).  $[\alpha]_D^{20} = +4,1^\circ$  (Chloroform; c = 20). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

b) **Niedrigerschmelzende linksdrehende Form,  $\beta$ -Dioxydihydrochaulmoograsäure**  $C_{15}H_{24}O_4 = (HO)_2C_6H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ . Das H 375 beschriebene Präparat von BARROWCLIFF, POWER (Soc. 91 [1907], 566) war ein Gemisch ungefähr gleicher Teile  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxydihydrochaulmoograsäure (PERKINS, *Am. Soc.* 48, 1716, 1725). — Isolierung von reiner  $\beta$ -Dioxydihydrochaulmoograsäure aus dem durch Oxydation von Chaulmoograsäure mit Permanganat erhaltenen Produkt über den Isopropylidenäther: PERKINS, *Am. Soc.* 48, 1718, 1719. — Blättchen oder Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Essigester oder Chloroform); wird beim Kochen mit Xylol, beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder bei wochenlangem Aufbewahren im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 78°, wasserfrei bei 85°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —36,1° (Alkohol; c = 10). Die wasserhaltigen Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Wasser, Petroläther und kaltem Benzol. Die Lösungen der wasserfreien Form nehmen an der Luft Feuchtigkeit auf und scheiden Krystalle des Hydrats aus. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in 90%iger Essigsäure bei 20–25° Pentadecan-tricarbonsäure-(1.3.15) (P., *Am. Soc.* 48, 1724). Gibt mit Aceton bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure  $\beta$ -Isopropylidendioxydihydrochaulmoograsäure (Syst. Nr. 2847).

Methylester  $C_{15}H_{22}O_4 = (HO)_2C_6H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 375). F: 55° (PERKINS, *Am. Soc.* 48, 1721).  $[\alpha]_D^{20}$ : —34,3° (Chloroform; c = 10). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Ligroin.

### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{27}H_{42}O_4$ .



Perhydro-azafrin-methylester  $C_{27}H_{40}O_4 = (HO)_2C_{26}H_{40} \cdot CO_2 \cdot CH_3$  s. H 80, 118.

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -[2-oxy-2.5.5.9-tetra-

methyl-dekahydronaphthyl-(1)]-butter-

säure, Sclareolsäure  $C_{19}H_{28}O_4$ , s. nebenstehende

Formel. Zur Zusammensetzung vgl. JANOT, *C. r.*

192 [1931], 846; *A. ch.* [10] 17 [1932], 86; zur Kon-

stitution vgl. RUZICKA, *JA.*, *Helv.* 14 [1931], 647;

R., SEIDEL, ENGEL, *Helv.* 25 [1942], 621, 623; vgl. s. *JA.*, *A. ch.* [10] 17, 90. — B. Neben anderen

Produkten bei der Oxydation von Sclareol (E II 6, 763) mit Kaliumpermanganat in Aceton

(JERMSTAD, *Riechstoffind.* 1927, 183; *C.* 1927 II, 2722; VOLMAR, *JE.*, *C. r.* 186, 784; JANOT,

*A. ch.* [10] 17, 78; R., *JA.*, *Helv.* 14, 647; R., S., E., *Helv.* 25, 624). — Krystalle (aus Äther).

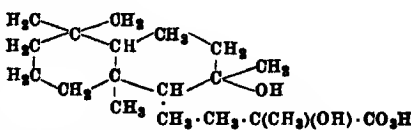
F: 153–154° (R., *JA.*, *Helv.* 14, 650; *JA.*, *A. ch.* [10] 17, 85). Für frühere Präparate wurde

F: 160° (J.E., *Riechstoffind.* 1927, 183) und 160,5° (V., J.E.) angegeben. Löslich in organischen

Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (V., J.E.). Zeigt blaue Fluorescenz (V., J.E.). —  $AgC_{19}H_{28}O_4$ .

Krystalle (aus Wasser). F: 152° (Maquennescher Block) (JANOT, *A. ch.* [10] 17, 87; vgl. V., J.E.).

Löslich in Ammoniak (J.A.).



### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_4$ .

1. 2.3-Dioxy-benzoesäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(3),

o-Protocatechusäure  $C_7H_6O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 375; E I 173). B. Zur

Bildung aus Brenzcatechin und Kaliumdicarbonat in Kohlendioxyd-Atmosphäre

(H 375) vgl. SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 25; *C.* 1927 I,

2545. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2-Jod-3-oxy-benzaldehyd mit 50%iger

Natronlauge auf 100° (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1051). Bei 1-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-3-meth-

oxy-benzoesäure mit Aluminiumchlorid (vgl. E I 173) in Chlorbenzol (MAUTHNER, *J. pr.* [2]

119, 76). Durch Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7)

auf 100° (SPÄTH, HOLTER, *B.* 60, 1897; vgl. PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* 1926, 2929). — F: 206°

(nach Sublimation unter 10 mm Druck) (SP., H.). — Gibt beim Kochen mit Methylenjodid

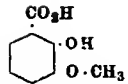
und Kalilauge im Wasserstoffstrom 2.3-Methyldioxy-benzoesäure (Syst. Nr. 2850) (P., T.).

Reaktion mit Methylaminoacetal in Gegenwart von Überchlorsäure: HINSBERG, D.R.P. 478949;

*C.* 1929 II, 1470; *Frdl.* 16, 2829.



**2-Oxy-3-methoxy-benzoessäure, Guajacolcarbonsäure, o-Vanillinsäure**  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 376; E I 174). *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethoxy-benzoessäure mit verd. Bromwasserstoffsäure (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 123, 3174). Zur Bildung durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Kaliumhydroxyd (E I 174) vgl. P., *Str.*, *Soc.* 123, 3175. — Liefert beim Kochen mit Chloroform und Natriumhydroxyd geringe Mengen 6-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoessäure (P., *St.*). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 413563; C. 1925 II, 619; *Frdl.* 14, 1493. — Basisches Cadmiumsalz  $CdC_8H_8O_4$ . Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 433102; C. 1926 II, 2494; *Frdl.* 15, 1598).

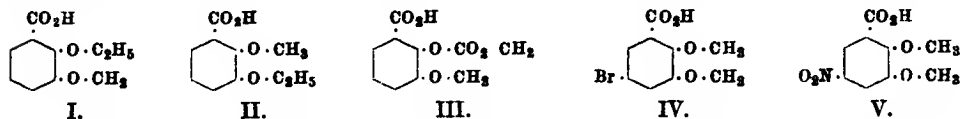


**2.3-Dimethoxy-benzoessäure, Veratrol-carbonsäure-(3), o-Veratrumssäure**  $C_8H_{10}O_4$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 174). *B.* Durch Oxydation von 2.3-Dimethoxy-toluol mit Permanganat (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 25; C. 1927 I, 2545). Zur Bildung durch Oxydation von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit Permanganat (E I 174) vgl. EDWARDS, PERKIN, STOYLE, *Soc.* 127, 197; P., TRIKOJUS, *Soc.* 1926, 2928; zur Bildung durch Behandlung von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (E I 174) vgl. P., *St.*, *Soc.* 123, 3173, 3174. — F: 125° (SH., SA.). — Gibt beim Kochen mit verd. Bromwasserstoffsäure 2-Oxy-3-methoxy-benzoessäure (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 123, 3174), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 100—135° 2.3-Dioxy-benzoessäure (SPATH, HOLTER, *B.* 60, 1897; vgl. P., TRIKOJUS, *Soc.* 1926, 2929).

**3-Methoxy-2-äthoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel I. *B.* Durch Oxydation von 3-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (E II 8, 268) mit alkal. Permanganat-Lösung (REICHTSTEIN, *Helv.* 10, 397). Aus o-Acetovanillon (E II 8, 293) durch Äthylierung mit alkoh. Kalilauge und nachfolgende Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung und mit Chromschwefelsäure (R.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52—53°.

**2-Methoxy-3-äthoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel II. *B.* Durch Oxydation von 2-Methoxy-3-äthoxy-benzaldehyd mit Permanganat in siedender Kaliumcarbonat-Lösung (DAVIES, *Soc.* 123, 1591). — Krystalle. F: 59°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 15—20° 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoessäure und geringere Mengen 6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoessäure.

**2.3-Diäthoxy-benzoessäure**  $C_{11}H_{14}O_4$  =  $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Diäthoxy-benzaldehyd mit Permanganat in heißer Kaliumdicarbonat-Lösung (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* 123, 2849). — Krystalle. F: 55,5°. Sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) 5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzoessäure.



**3-Methoxy-2-carbomethoxyoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , Formel III. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-3-methoxy-benzoessäure mit Chlorameisensäure-methylester und Dimethylanilin in Benzol unter Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 61). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 145—146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwer in warmem Ligroin, unlöslich in Petroläther.

**2.3-Dimethoxy-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 376; E I 174). *B.* Durch Kochen von 2.3-Dimethoxy-benzoessäure mit methylalkoholischer Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 58). Beim Behandeln von 2-Oxy-3-methoxy-benzoessäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (HERZIG, *A.* 421, 290; M.) oder mit Diazomethan (H.). — F: 46—48° (H.), 47° (M.).  $Kp_{760}$ : 267—268° (M.).

**2.3-Dimethoxy-benzoessäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867.

**[2.3-Dimethoxy-benzoessäure]-anhydrid**  $C_{12}H_{10}O_7$  =  $[(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . Nadeln (aus Petroläther). F: 93° (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 25; C. 1927 I, 2545).

**2.3-Dimethoxy-benzoylchlorid**  $C_8H_8O_2Cl$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethoxy-benzoessäure mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54—55°.  $Kp_{15}$ : 142—143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Xylol bei 140° 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd.

**3-Methoxy-2-carbomethoxyoxy-benzoylchlorid**  $C_{10}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Methoxy-2-carbomethoxyoxy-benzoesäure mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 62). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 43° bis 44°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Toluol bei 110° 3-Methoxy-2-carbomethoxyoxy-benzaldehyd.

**2.3-Dimethoxy-benzamid**  $C_9H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 64). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 93° bis 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

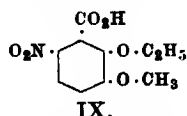
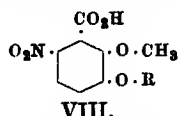
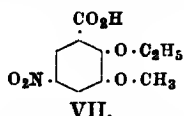
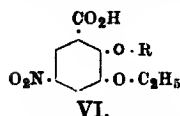
**2.3-Dimethoxy-benzonitril, 3-Cyan-veratrol**  $C_9H_7O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BAKER, EASTWOOD, *Soc.* 1929, 2907). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 47°.

**5-Brom-2.3-dimethoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_4Br$ , Formel IV auf S. 249. *B.* Durch Oxydation von 5-Brom-2.3-dimethoxy-benzylalkohol mit alkal. Permanganat-Lösung bei 60—70° (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 651) oder von 5-Brom-2.3-dimethoxy-benzaldehyd mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung (DAVIES, *Soc.* 123, 1587). Beim Behandeln von diazotierter 5-Amino-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit Kupfer(I)-bromid und konz. Bromwasserstoffsäure (R., *Soc.* 1926, 653). — Nadeln. *F.*: 120° (D.; R.). Läßt sich unzersetzt destillieren (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D.).

**5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure**  $C_9H_9O_6N$ , Formel V auf S. 249 (E I 175). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzylalkohol (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 649), 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2357) oder 5-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure (RU., *Soc.* 1926, 651) mit alkal. Permanganat-Lösung. — *F.*: 176° (unkorr.) (DAVIES, *Soc.* 123, 1584).

**5-Nitro-2-oxy-3-äthoxy-benzoesäure**  $C_9H_9O_6N$ , Formel VI (R = H). *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoesäure mit 2n-Natronlauge (DAVIES, *Soc.* 123, 1589). — Nadeln. *F.*: 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine bräunlichviolette Färbung, die bald in Braun umschlägt. Gibt beim Neutralisieren mit Natronlauge infolge Bildung von Spuren eines Dinatriumsalzes eine orangefarbene Färbung. — Mononatriumsalz. Farblose Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_6N$ , Formel VII. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzylalkohol (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 650) oder 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (DAVIES, R., *Soc.* 123, 2847; vgl. R., *Soc.* 127, 2268) mit Permanganat in Alkalilauge oder Kaliumdicarbonat-Lösung. — Nadeln. *F.*: 169° (D., R.; R., *Soc.* 1926, 650). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (D., R.).



**5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_6N$ , Formel VI (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzaldehyd mit Permanganat in heißer Magnesiumsulfat-Lösung (DAVIES, *Soc.* 123, 1588) oder in Kaliumdicarbonat-Lösung (D., RUBENSTEIN, *Soc.* 123, 2845). Neben geringeren Mengen 6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoesäure beim Behandeln von 2-Methoxy-3-äthoxy-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 15—20° (D., *Soc.* 123, 1591). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). *F.*: 177° (D.; D., R.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (D.). — Liefert beim Kochen mit 2n-Natronlauge 5-Nitro-2-oxy-3-äthoxy-benzoesäure (D.).

**5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_6N$ , Formel VI (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzylalkohol mit alkal. Permanganat-Lösung (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 650) oder von 5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzaldehyd mit Permanganat in Kaliumdicarbonat-Lösung (DAVIES, R., *Soc.* 123, 2848). Beim Behandeln von 2.3-Diäthoxy-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,42) (D., R.). — Nadeln. *F.*: 118° (D., R.; R.). — Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge in 5-Nitro-2-oxy-3-äthoxy-benzoesäure über.

**5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 176). *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit alkoh. Salzsäure (DAVIES, *Soc.* 123, 1584).

**6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_7O_6N$ , Formel VIII (R = H). *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht bei der Oxydation von 6-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure mit alkal. Permanganat-Lösung bei 90° (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 652) oder beim Kochen von 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit 2,5 n-Natronlauge (R.). — Schmilzt oberhalb 280°.

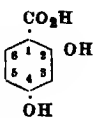


**6-Nitro-2,3-dimethoxy-benzoessäure**  $C_8H_8O_6N$ , Formel VIII (R =  $CH_3$ ) (H 376; E I 176). Prismen (aus Wasser). F: 183° (PEKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2358). — Gibt beim Kochen mit 2,5 n-Natronlauge 6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-benzoessäure (S. 250) (RUBENSTEIN, *Soc.* 1928, 652).

**6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{11}O_6N$ , Formel IX. B. Durch Oxydation von 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd mit Permanganat in siedender Kaliumdicarbonat-Lösung (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* 128, 2847; R., *Soc.* 127, 2268, 2269). — Tafeln (aus Wasser). F: 132° (D., R.), 119—120° (R.). Löslich in heißem Wasser (R.).

**6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{11}O_6N$ , Formel VIII (R =  $C_2H_5$ ). B. Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoessäure beim Behandeln von 2-Methoxy-3-äthoxy-benzoessäure mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 15—20° (DAVIES, *Soc.* 128, 1591). Bei der Oxydation von 6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzaldehyd mit Permanganat (D., RUBENSTEIN, *Soc.* 128, 2845; vgl. D., *Soc.* 128, 1590). — Prismen. F: 157,5° (D.; D., R.). In Wasser und Alkohol leichter löslich als 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxy-benzoessäure (D.).

**2. 2.4-Dioxy-benzoessäure, Resorcin-carbonsäure-(4),  $\beta$ -Resorcyllsäure**  $C_7H_6O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 377; E I 176). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von  $\beta$ -Resorcyllsäure abgeleiteten Namen benutzt. — B. Neben geringen Mengen 2,6-Dioxy-benzoessäure (S. 259) beim Erhitzen von Resorcin mit Kohlendioxyd (vgl. H 377) in Natrium-methylat-Lösung unter 6 Atm. Druck auf ca. 100° (FABRE, *A. ch.* [9] 18, 75) oder mit Natriumdicarbonat und Glycerin im Kohlendioxydstrom auf 135° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 124, 322). Beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-thiobenzoessäure-anilid mit 10%iger Sodälösung im Rohr auf 160° (MAYER, MOMBOUT, *B.* 62, 1922). -- Trennung von 2.6-Dioxy-benzoessäure: MAUTHNER. Bei der Darstellung nach BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI (*B.* 18, 1985; H 377) kann die Extraktion des Reaktionsprodukts mit Äther unterbleiben (ROBINSON, VENKATARAMAN, *Soc.* 1929, 62).



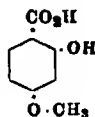
Schmeckt schwach süß (FABRE, *A. ch.* [9] 18, 77). Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 235—236° (Maquennescher Block) (F.), 215—217° (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1751). Leicht löslich in Äther, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Eisessig (FABRE), unlöslich in Schwefelkohlenstoff (RICE, *Am. Soc.* 48, 3127). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) grünlichblau (BAYLE, F., *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 105, 108). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig  $\beta$ -Resorcyllsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOS, *B.* 56, 659). Verteilung zwischen Wasser und Äther und zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 223, 624. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°:  $4,5 \times 10^{-4}$  (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BÖSEKEN, *R.* 40, 575). Borsäure erhöht die elektrische Leitfähigkeit von wäbr. Lösungen (BÖE.).

Kohlendioxyd-Abspaltung beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure: KOLLER, KRAKAUER, *M.* 58/54, 941; mit Anilin: v. HEMMELMAYER, MEYER, *M.* 46, 144. Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und neutralisierter Natriumdisulfid-Lösung 2.4-Dioxy-benzaldehyd (WEIL, TRAUN, MARCEL, *B.* 55, 2665).  $\beta$ -Resorcyllsäure liefert beim Behandeln mit 2 Atomen Chlor in heißem Eisessig (v. HEMMELMAYER, MEYER, *M.* 46, 152) oder mit Sulfurylchlorid in absol. Äther (FABRE, *A. ch.* [9] 18, 78; vgl. SANDIN, MCKEE, *Am. Soc.* 57 [1935], 1077) 5-Chlor-2.4-dioxy-benzoessäure. Einw. von überschüssigem Chlor in heißem Eisessig ergibt 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-benzoessäure (v. H., M.). Relative Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in wäbr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Bromieren in wäbr. Lösung 2.4.6-Tribrom-resorcin (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 48, 311). Liefert mit Jodmonochlorid in Äther 5-Jod-2.4-dioxy-benzoessäure; beim Erwärmen mit 2 Mol Jod in Äther bei Gegenwart von Bleioxyd entsteht 3.5-Dijod-2.4-dioxy-benzoessäure (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* 49, 1798, 1799). Kondensiert sich mit Xanthyl-diol in Eisessig bei Zimmertemperatur zu 3(?)-[Xanthyl-(9)]- $\beta$ -resorcyllsäure (F., *A. ch.* [9] 18, 81).

Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 367716, 379614, 417177; C. 1923 II, 999; IV, 728; 1925 II, 1897; *Frdl.* 14, 969, 970; 15, 510.

Natriumsalz. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung (365  $\text{m}\mu$ ) violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 37, 105, 108). — Uranylsalz  $UO_2(C_7H_5O_4)_2 + 10 H_2O$ . Braungelb, mikrokristallin; wird bei 150° dunkler (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 265). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Eisen(II)-salz. Spaltet bei der Autoxydation Kohlendioxyd ab (ZETTSCHKE, *A.* 485, 239). -- Eisen(III)-salz. Gelborange (*Z.*, *A.* 485, 246).

**2-Oxy-4-methoxy-benzoessäure,  $\beta$ -Resorcyssäure-4-methyläther, 4-Methoxy-salicylsäure**  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 379; E I 177). *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-4-methoxy-benzonitril mit gesättigter alkoholischer Kalilauge (KARBER, REBMAN, ZELLER, *Helv.* 3, 264, 270). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure und Eisessig 5-Nitro-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure (GILBODY, PERKIN, *Soc.* 81 [1902], 1056; vgl. RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 127, 557).



*H* 379, Z. 19—21 v. o. streiche den Satz „Bei der Einw. . . . *B.* 86, 232I.“

**2,4-Dimethoxy-benzoessäure,  $\beta$ -Resorcyssäure-dimethyläther**  $C_8H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 379; E I 177). *B.* Zur Bildung durch Behandlung von  $\beta$ -Resorcyssäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und nachfolgende Verseifung (E I 177) vgl. ROBINSON, VENKATARAMAN, *Soc.* 1929, 62. Beim Kochen von 2,4-Dimethoxy-benzonitril mit gesättigter alkoholischer Kalilauge (KARBER, REBMAN, ZELLER, *Helv.* 3, 270). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf 2,4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 45 [1912], 2334) oder auf das entsprechende Bromid (RICE, *Am. Soc.* 48, 3128). Durch Oxydation von 2,4-Dimethoxy-styrol mit verd. Salpetersäure oder Permanganat-Lösung (FLOOD, NEUWLAND, *Am. Soc.* 50, 2571). — F: 108—109° (NIERENSTEIN, WANG, WARR, *Am. Soc.* 46, 2555). — Liefert bei der Bromierung 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoessäure (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 1929, 1581).

**4-Oxy-2-acetoxy-benzoessäure, 2-Acetyl- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_8H_8O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  (E I 177). Zur Bildung durch Einw. von Alkali auf 2,4-Diacetoxy-benzoessäure vgl. PACSU, *B.* 56, 414.

**2-Oxy-4-acetoxy-benzoessäure, 4-Acetyl- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_8H_8O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf eine Lösung von 2,4-Dioxy-benzoessäure in verd. Natronlauge bei 50—60° (LESSER, GAD, *B.* 59, 234). — Nadeln (aus Benzol). F: 152—153° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol. Wird durch Eisenchlorid-Lösung violett gefärbt.

**4-Methoxy-2-acetoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Die früher beschriebenen Präparate (H 380; E I 177) waren nicht einheitlich (BAYER & Co., D.R.P. 423035; C. 1926 I, 2247; *Frdl.* 15, 1424). — *B.* Durch Umsetzung von 2-Oxy-4-methoxy-benzoessäure mit Acetanhydrid in siedendem Äther oder in Benzol bei 30—40° oder mit Acetylchlorid in Pyridin unter Kühlung (B. & Co.). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 119—121°.

**2,4-Diacetoxy-benzoessäure, Diacetyl- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 177). *B.* Aus  $\beta$ -Resorcyssäure und Acetanhydrid in Pyridin (PACSU, *B.* 56, 413).

**2-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoessäure, 2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (E I 177). *B.* Entsteht in sehr guter Ausbeute beim Behandeln von 4-Oxy-2-acetoxy-benzoessäure mit Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge in Aceton unterhalb 0° (PACSU, *B.* 56, 417).

**2,4-Dioxy-benzoessäure-methylester,  $\beta$ -Resorcyssäure-methylester**  $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 178). Nadeln (aus wäbr. Methanol). F: 121—122° (PACSU, *B.* 56, 418), 116—117° (korr.) (KAUFFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1751). Leicht löslich in Methanol, Aceton und Essigester, schwerer in heißem Benzol, schwer in Ligroin (P.). — Wismutsalz (Mesurol). Über therapeutische Anwendung vgl. SCHERBER, *C.* 1925 I, 118.

**2-Oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester, 4-Methoxy-salicylsäure-methylester**  $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 381; E I 178). *B.* In mäßiger Ausbeute durch Einw. der berechneten Menge Dimethylsulfat auf  $\beta$ -Resorcyssäure in Natronlauge (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 127, 558). — Gibt mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester (R., S., I., *Soc.* 1929, 1581). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung 5-Nitro-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester (R., S., I., *Soc.* 127, 558).

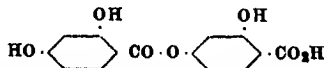
**2,4-Dimethoxy-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 381). *B.* Aus  $\beta$ -Resorcyssäure und Dimethylsulfat in 50%iger Kalilauge bei 50° (CULLINANE, ALGAR, *RYAN, Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 19 [1928/30], 79; C. 1929 II, 1919).

**2-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoessäure-methylester**  $C_{17}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 2-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzoessäure in Aceton + Äther bei Zimmertemperatur (PACSU, *B.* 56, 417). — Prismen (aus Methanol). F: 99—100°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer in Methanol, Ligroin und Äther, sehr schwer in kaltem Petroläther. — Wird durch Ammoniak in wäbr. Aceton bei Zimmertemperatur unter Bildung von  $\beta$ -Resorcyssäure-methylester verseift.

**2,4-Dioxy-benzoessäure-äthylester,  $\beta$ -Resorcyssäure-äthylester**  $C_8H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Resorcyssäure mit alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1751). Aus  $\beta$ -Resorcyssäure-iminoäthyläther beim Kochen mit verd. Salzsäure (K., A.). — Krystalle (aus Wasser). F: 69—70°.  $Kp_{13-15}$ : 170—176°.

**2.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 381). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1928, 2867.

**2-Oxy-4-[2.4-dioxy-benzoyloxy]-benzoesäure,  $\beta$ -Resorcylsäure-[3-oxy-4-carboxy-phenylester], p-Di- $\beta$ -resorcylsäure**  $C_{14}H_{16}O_7$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Triacetyl-p-di- $\beta$ -resorcylsäure durch Behandeln der Lösung in Eisessig mit 5n-Natronlauge auf dem Wasserbad oder durch Versetzen einer wäbr. Suspension mit überschüssigem Ammoniak unter Kühlung (PACSV, *B.* 56, 415). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 211° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methanol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser. Löst sich in verd. Kaliumcarbonat-Lösung und fällt auf Zusatz von Salzsäure als gallertartiger Niederschlag wieder aus. Gibt mit Eisenchlorid in methylalkoholischer Lösung eine rotviolette Färbung. — Gibt mit Diazomethan in Äther bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. 2-Oxy-4-[2-oxy-4-methoxy-benzoyloxy]-benzoesäure-methylester; bei längerer Einw. von Diazomethan entsteht ein in Alkalien unlösliches Produkt.



**2-Acetoxy-4-[2.4-diacetoxy-benzoyloxy]-benzoesäure, Triacetyl-p-di- $\beta$ -resorcylsäure**  $C_{20}H_{16}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Umsetzung von 4-Oxy-2-acetoxy-benzoesäure mit 2.4-Diacetoxy-benzoylchlorid und 1n-Natronlauge in Aceton bei -15° (PACSV, *B.* 56, 414). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). Sintert bei 146°; F: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und heißem Benzol, schwerer in Äther und Acetanhydrid, sehr schwer in Wasser und Petroläther.

**2-Oxy-4-[2-oxy-4-methoxy-benzoyloxy]-benzoesäure-methylester, 4'-Methyläther-p-di- $\beta$ -resorcylsäure-methylester**  $C_{16}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. von Diazomethan auf p-Di- $\beta$ -resorcylsäure in Äther unter Kühlung (PACSV, *B.* 56, 416). — Nadeln (aus wäbr. Aceton). F: 144—145°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Petroläther. Leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

**[2.4-Dimethoxy-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{12}H_{10}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$ . *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethoxy-benzoesäure mit Thionylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (ROBINSON, VENKATARAMAN, *Soc.* 1929, 63). — Prismen (aus Benzol + Äther oder aus Essigester + Petroläther). F: 82° (R., V.), 81—82° (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 24; *C.* 1927 I, 2545).

**2.4-Diacetoxy-benzoylchlorid**  $C_{11}H_8O_5Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$ . *B.* Durch gelindes Erwärmen von Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (NIEKENSTEIN, WANG, WARR, *Am. Soc.* 46, 2553), mit 5 Tln. Thionylchlorid ohne Lösungsmittel (PACSV, *B.* 56, 413) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (P.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 37° (N., W., W.). Kp<sub>12</sub>: 170° (unter geringer Zersetzung) (P.). — Liefert mit Diazomethan in Äther  $\omega$ -Chlor-2.4-diacetoxy-acetophenon (N., W., W.).

**2.4-Dioxy-benzamid,  $\beta$ -Resorcylsäureamid**  $C_7H_7O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.4-Dioxy-2.4'-diacetoxy-benzophenon-imid mit 25%iger Schwefelsäure (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* 125, 114). — Krystalle (aus Wasser). F: 221—222°. Gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

**2.4-Dioxy-benzimidinomethyläther,  $\beta$ -Resorcylsäure-iminomethyläther, Methyl- $\beta$ -resorcylimid**  $C_8H_9O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-thiobenziminomethyläther oder -butyläther mit absol. Methanol (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750). — Nadeln (aus Methanol). F: 210° (korr.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure  $\beta$ -Resorcylsäure-methylester. — Hydrochlorid  $C_8H_9O_2N + HCl + aq$ . Krystalle (aus 15%iger Salzsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 166—168°, wasserfrei bei 224—226° (korr.).

**2.4-Dioxy-benziminoäthyläther,  $\beta$ -Resorcylsäure-iminoäthyläther**  $C_9H_{11}O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-thiobenziminoäthyläther mit absol. Alkohol (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1751). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (korr.).

**2.4-Dioxy-benzonitril,  $\beta$ -Resorcylsäure-nitril, 4-Cyan-resorcin**  $C_7H_5O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CN$  (H 382). Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 179° (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, *A.* 456, 291). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol, Toluol und Xylol.

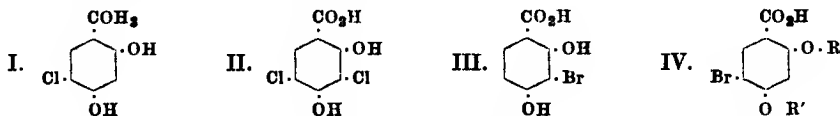
**2-Oxy-4-methoxy-benzonitril, 4-Cyan-resorcin-1-methyläther**  $C_8H_7O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$ . *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 151° (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 8, 270).

**2.4-Dimethoxy-benzonitril, 4-Cyan-resorcin-dimethyläther**  $C_9H_9O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$ . *B.* Aus Resorcin-dimethyläther, Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, neben wenig 2-Oxy-4-methoxy-benzonitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 8, 270). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89°.

**2,4-Diacetoxy-benzonitril, 4-Cyan-resorcin-diacetat**  $C_{11}H_9O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$  (H 382). *B.* Aus 2,4-Dioxy-benzonitril und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, A. 456, 291). — F: 75°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

**5-Chlor-2,4-dioxy-benzoesäure, 5-Chlor- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_4Cl$ , Formel I. Zur Konstitution vgl. SANDIN, MCKEE, *Am. Soc.* 57 [1935], 1077. — *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Resorcyssäure mit Chlor in heißem Eisessig (v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 152) oder mit Sulfurylchlorid in wasserfreiem Äther (FABRE, *A. ch.* [9] 18, 78). Beim Kochen von 4-Chlor-resorcin mit Kaliumdicarbonat-Lösung (F., *A. ch.* [9] 18, 79). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 175° (v. H., M.); gibt das Krystallwasser bei 105° ab und schmilzt dann bei 216—217° (FABRE). Scheidet sich aus Wasser in körnigen Krystallen und in Nadeln ab, die allmählich in die körnigen Krystalle übergehen; schmilzt nach dem Trocknen bei 100° bei 224—225° (korr.) (S., MCK., *Am. Soc.* 57, 1077, 1078). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und heißem Wasser (v. H., M.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. H., M.). — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Anilin ca. 0,67 Mol Kohlendioxyd ab (v. H., M., *M.* 46, 148).

**3,5-Dichlor-2,4-dioxy-benzoesäure, 3,5-Dichlor- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_3O_4Cl_2$ , Formel II. *B.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von  $\beta$ -Resorcyssäure in heißem Eisessig (v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 153). — Gelbliche Prismen mit 2  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 229°. Schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine karminrote Färbung. — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Wasser ca. 0,6, bei 1-stdg. Kochen mit Anilin ca. 0,9 Mol Kohlendioxyd ab (v. H., M., *M.* 46, 148). —  $Ag_2C_7H_3O_4Cl_2 + 3H_2O$ . —  $BaC_7H_3O_4Cl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Wird bei 160° wasserfrei.



**3-Brom-2,4-dioxy-benzoesäure, 3-Brom- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_4Br$ , Formel III (E I 179). Blaßgelbe Nadeln. F: 200° (RICE, *Am. Soc.* 48, 3127). — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Brom-resorcin.

**5-Brom-2,4-dioxy-benzoesäure, 5-Brom- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_4Br$ , Formel IV (R und R' = H) (H 382; E I 179). Darstellung durch Bromierung von  $\beta$ -Resorcyssäure in Eisessig (E I 179) bei 30—35°: RICE, *Am. Soc.* 48, 3127; SANDIN, MCKEE, *Org. Synth.* 17 [1937], 24; Coll. Vol. II [1943], 100. — F: 204° (RICE). — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Wasser (vgl. E I 179) 0,2, bei 1-stdg. Kochen mit Anilin ca. 0,9 Mol Kohlendioxyd ab (v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 148); die Kohlendioxyd-Abspaltung führt zu 4-Brom-resorcin (RICE). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 2,4,6-Trinitro-resorcin (Ri., *Am. Soc.* 48, 3130). Liefert mit überschüssigem Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei 60—70° 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure und deren Methylester sowie 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoesäure (Ri.).

**5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-4-methoxy-salicylsäure**  $C_8H_7O_4Br$ , Formel IV (R = H; R' =  $CH_3$ ). *B.* Neben 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoesäure und 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester beim Behandeln von 5-Brom-2,4-dioxy-benzoesäure mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei 60—70° (RICE, *Am. Soc.* 48, 3128). Durch Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Alkali (FRIES, SAFTIEN, B. 59, 1248). Beim Erwärmen von 5-Brom-2-azido-6-methoxy-cumaranon mit Alkalien (F., S.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 250° (Zers.) (F., S.), 247° (Zers.) (R.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Benzin und Wasser (F., S.; R.). Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (F., S.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 4-Brom-resorcin-3-methyläther (R.). Gibt bei längerem Erhitzen mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° 4-Brom-resorcin (F., S., B. 59, 1249).

**5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner durch Permanganat-Oxydation von  $\beta$ -[5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (RICE, *Am. Soc.* 48, 3126) oder von 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzaldehyd (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 1929, 1581). — Krystalle (aus Aceton oder Xylol). F: 195—196° (RAO, SR., I.), 193° (Ri.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (Ri.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Aceton, Xylol, Chloroform und Methanol, unlöslich in Benzol (Ri.). — Bleibt beim Kochen mit Wasser und Xylol unverändert (Ri.). Das Calciumsalz verändert sich nicht beim Erhitzen mit Natronkalk im Vakuum auf 360°, zersetzt sich aber beim Erhitzen mit Kalk oder Natronkalk unter Atmosphärendruck (Ri.).

**5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester**  $C_9H_9O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH)Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 5-Brom-2.4-dioxy-benzoessäure mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei 60—70° (RICE, *Am. Soc.* 48, 3128). Durch Einw. von Brom auf 2-Oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 1929, 1581). Beim Behandeln von 2.5-Dibrom-6-methoxy-cumaranon mit überschüssigem Natriumazid in Methanol (FRIES, SAFTIEN, *B.* 59, 1249). Beim Erwärmen von 5-Brom-2-azido-6-methoxy-cumaranon mit Natriumazid oder Natriumacetat in Methanol (F., S.). — Nadeln (aus Chloroform + Methanol oder aus Alkohol). F: 145° (F., S.), 143° (R.). Löslich in Benzol (R.). — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge 5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoessäure-methylester (R.).

**5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (RICE, *Am. Soc.* 48, 3126). Beim Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester mit Dimethylsulfat und 20%iger Natronlauge (R.). — Nadeln (aus Methanol). F: 117°. — Beim Behandeln mit aktiviertem Magnesium und mit Kohlendioxyd entsteht 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester.

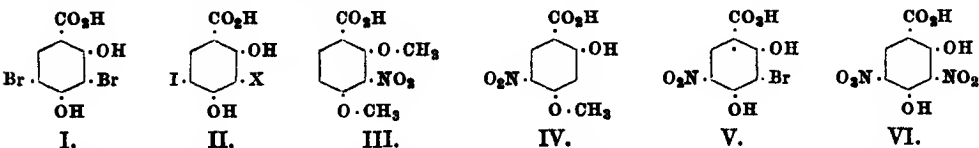
**5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-äthylester**  $C_{10}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 2.5-Dibrom-6-methoxy-cumaranon mit überschüssigem Natriumazid in Alkohol (FRIES, SAFTIEN, *B.* 59, 1248). Beim Erwärmen von 5-Brom-2-azido-6-methoxy-cumaranon mit Natriumazid oder Natriumacetat in Alkohol (F., S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. In der Kälte leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Alkohol und Benzin.

**5-Brom-4-methoxy-2-acetoxy-benzoessäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_5Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure-äthylester, Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, SAFTIEN, *B.* 59, 1249). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoessäure, 3.5-Dibrom- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_4O_4Br_2$ , Formel I (H 382; E I 179). Zur Bildung aus  $\beta$ -Resorcyssäure und Brom in Eisessig (E I 179) vgl. RICE, *Am. Soc.* 48, 3129. — F: 213° (R.). — Zur Abspaltung von Kohlendioxyd beim Kochen mit Wasser vgl. v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 148.

**5-Jod-2.4-dioxy-benzoessäure, 5-Jod- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_4I$ , Formel II (X = H). *B.* Aus  $\beta$ -Resorcyssäure und Jodmonochlorid in Äther (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* 49, 1798). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 172°. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Jod ab. Geschwindigkeit der Jodabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure, Eisessig und Zinn(II)-chlorid auf dem Wasserbad: N., S.

**3.5-Dijod-2.4-dioxy-benzoessäure, 3.5-Dijod- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_4O_4I_2$ , Formel II (X = I). *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Resorcyssäure mit 2 Mol Jod in Äther bei Gegenwart von Bleioxyd (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* 49, 1799). — Zersetzt sich bei 193—196°. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Jod ab. Geschwindigkeit der Jodabspaltung durch Salzsäure, Eisessig und Zinn(II)-chlorid auf dem Wasserbad: N., S.



**3-Nitro-2.4-dimethoxy-benzoessäure**  $C_9H_9O_6N$ , Formel III. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dinitro-4-methoxy-benzoessäure mit Natriummethylat-Lösung auf 120° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 587). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—212°.

**Methylester**  $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Methanol). F: 118° bis 119° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 587).

**5-Nitro-2-oxy-4-methoxy-benzoessäure, 5-Nitro-4-methoxy-salicyssäure**  $C_9H_9O_6N$ , Formel IV (H 383). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2-oxy-4-methoxy-benzaldehyd mit Permanganat (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 127, 557). Durch Kochen des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (R., SE., I., *Soc.* 127, 558). — F: 228°. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 160—170° 4-Nitro-resorcin-3-methyläther.

H 383, Z. 9—10 v. o. statt „Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (S. 380)“  
lies „Trimethylbrasilon  $C_{19}H_{19}O_8$  (H 18, 225)“.

**Methylester**  $C_9H_9O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2-Oxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester in Eisessig unter Kühlung (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* 127, 558). — Rosa Krystalle (aus Methanol). F: 137—138°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkoholen. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

**5-Nitro-2.4-dioxy-benzonitril**  $C_7H_5O_2N_3 = (HO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-indoxanen durch Schmelzen oder durch Erwärmen mit Natronlauge (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, *A.* 456, 292). Beim Behandeln von 5-Nitro-6-acetoxy-indoxanen mit heißer Natronlauge (L., K., R., *A.* 456, 292). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 220°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol.

**5-Nitro-2.4-diacetoxy-benzonitril**  $C_{11}H_9O_6N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2.4-dioxy-benzonitril mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, *A.* 456, 292). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 119°. Löslich in Eisessig.

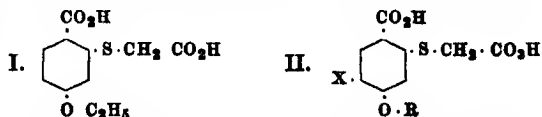
**3-Brom-5-nitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 3-Brom-5-nitro- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_6NBr$ , Formel V auf S. 255 (E I 179). Liefert mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin (RICE, *Am. Soc.* 48, 3130).

**3.5-Dinitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro- $\beta$ -resorcyssäure**  $C_7H_5O_6N_2$ , Formel VI auf S. 255 (H 383; E I 180). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf mit Essigester und Alkohol hergestellte Extrakte aus Quebrachoholz und Mimosarinde (EINBECK, JABLONSKI, *B.* 56, 1907). — Nadeln mit 1,5  $H_2O$  (aus 2,5-n-Salzsäure oder Chloroform). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 195—205°. —  $K_2C_7H_5O_6N_2$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Explosiv. —  $K_2C_7H_5O_6N_2$ . Hellorangefarbene Nadeln (aus Wasser). Explosiv.

**3.5-Dinitro-2(oder 4)-oxy-4(oder 2)-methoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen des Monokaliumsalzes der 3.5-Dinitro- $\beta$ -resorcyssäure mit Dimethylsulfat auf 150—160° (EINBECK, JABLONSKI, *B.* 56, 1908). — Stäbchen (aus Alkohol). *F.*: 196°.

**3.5-Dinitro-2.4-dioxy-benzonitril**  $C_7H_5O_6N_3 = (HO)_2C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Behandeln von 5.7-Dinitro-6-oxy-indoxanen mit 10%iger Natronlauge; man erhält beim Ansäuern mit verd. Salzsäure das freie Nitril, beim Ansäuern mit Essigsäure das Dinatriumsalz (LINDEMANN, KÖNITZER, ROMANOFF, *A.* 456, 292). — Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F.*: 175°. — Dinatriumsalz  $Na_2C_7H_5O_6N_3$ . Krystalle (aus wenig Wasser). Detoniert in trockenem Zustand bei 230°. Schwer löslich in Benzol und Nitrobenzol, leicht in Alkohol oder Eisessig.

**4-Äthoxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Äthoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{11}H_{11}O_6S$ , Formel I (E I 180). Liefert beim Kochen mit 6-Chlor- bzw. 6-Brom-4-methyl-thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) in Acetanhydrid oder Acetanhydrid + Nitrobenzol Thioindigo-farbstoffe (I. G. Farbenind., D. R. P. 450799; *Frdl.* 15, 604).



**5-Chlor-4-äthoxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[4-Chlor-5-äthoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{11}H_{11}O_6ClS$ , Formel II (X = Cl; R =  $C_2H_5$ ). Liefert beim Kochen mit 6-Chlor-4-methyl-thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) in Acetanhydrid einen Thioindigo-farbstoff (I. G. Farbenind., D. R. P. 450799; *C.* 1928 I, 260; *Frdl.* 15, 604).

**5-Brom-4-methoxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[4-Brom-5-methoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_9O_6BrS$ , Formel II (X = Br; R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Einw. von alkal. Natriumdisulfid-Lösung auf diazotierte 5-Brom-4-methoxy-2-amino-benzoesäure, Kochen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und anschließendes Erhitzen der Lösung mit chloressigsaurem Natrium (GRIFFITH, HOPK, *Soc.* 127, 904). — Bräunliche Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 243° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, kurzen Kochen des Reaktionsprodukts mit 3%iger Alkalilauge und folgenden Oxydieren mit Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung 5.5'-Dibrom-6.6'-dimethoxy-thioindigo (Syst. Nr. 2842). Beim Kochen mit Isatin und Acetanhydrid entsteht [5-Brom-6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indol-(3)-indigo (Syst. Nr. 4300); reagiert analog mit Acenaphthenchinon.

**2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-S-methylester**  $C_8H_7O_5S = (HO)_2C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-thiobenziminomethyläther-hydrochlorid mit sehr verd. Salzsäure (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1749). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform), *F.*: 97—98° (korr.); Nadeln mit 1  $H_2O$  aus 60%igem Alkohol, *F.*: 70—71° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf ca. 70°  $\beta$ -Resorcyssäure.

**2.4-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-thiobenzoesäure-S-methylester**  $C_{22}H_{14}O_8N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Beim Schütteln von 2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-S-methylester mit 4-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 214—216° (korr.).

**2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-S-äthylester**  $C_9H_{10}O_5S = (HO)_2C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog 2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-S-methylester (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 60—61°.

**2.4-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-thiobenzoessäure-S-äthylester**  $C_{23}H_{16}O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Essigester). F: 190—191° (korr.) (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750).

**2.4-Dioxy-thiobenzoessäure-S-butylester**  $C_{11}H_{14}O_3S = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2.4-Dioxy-thiobenziminobutyläther-hydrochlorid mit Wasser (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750). — Hellbraunes Öl.

**2.4-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-thiobenzoessäure-S-butylester**  $C_{28}H_{20}O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Essigester). F: 115—116° (korr.) (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750).

**2.4-Dioxy-thiobenzoessäure-äthylamid**  $C_9H_{11}O_2NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Man sättigt eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcin und Äthylsenföl in absol. Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und zersetzt das Reaktionsprodukt nach einigen Stunden mit Wasser (KARBER, WEISS, *Helv.* 12, 555). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Sehr schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Nitrobenzol, heißem Benzol und heißem Chloroform.

**2.4-Dioxy-thiobenziminomethyläther**, Methylthiol- $\beta$ -resorcyylimid  $C_8H_9O_2NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Resorcin und Methylrhodanid in absol. Äther (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1746, 1748). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 197° bis 199° (korr.). — Liefert beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure 2.4-Dioxy-thiobenzoessäure-S-methylester, beim Kochen mit absol. Methanol  $\beta$ -Resorcylsäure-iminomethyläther. — Hydrochlorid  $C_8H_9O_2NS + HCl$ . Krystalle (aus 15%iger Salzsäure). F: 244—245° (korr.; Zers.). — Sulfat  $2C_8H_9O_2NS + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 230—231,5° (korr.).

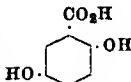
**2.4-Dioxy-thiobenziminoäthyläther**, Äthylthiol- $\beta$ -resorcyylimid  $C_9H_{11}O_2NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1747, 1748). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197° (korr.; Zers.). — Hydrochlorid  $C_9H_{11}O_2NS + HCl$ . Cremefarbige Krystalle (aus 15%iger Salzsäure). F: 229,5° bis 231,5° (korr.; Zers.). — Sulfat  $2C_9H_{11}O_2NS + H_2SO_4$ . Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 214—217° (korr.).

**2.4-Dioxy-thiobenziminobutyläther**, Butylthiol- $\beta$ -resorcyylimid  $C_{11}H_{15}O_2NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Analog 2.4-Dioxy-thiobenziminomethyläther (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1747, 1749). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 173—174° (korr.; Zers.). — Gibt beim Kochen mit absol. Methanol  $\beta$ -Resorcylsäure-iminomethyläther (K., A., *Am. Soc.* 45, 1751). — Hydrochlorid  $C_{11}H_{15}O_2NS + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + 15%iger Salzsäure). F: 226—228° (korr.; Zers.).

**2.4-Dioxy-thiobenziminophenyläther**, Phenylthiol- $\beta$ -resorcyylimid  $C_{13}H_{11}O_2NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_5$ . B. Analog 2.4-Dioxy-thiobenziminomethyläther (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1747, 1749; BORSCHKE, NIEMANN, *B.* 62, 1744). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Äther) oder Nadeln (aus Äther). F: 156—158° (korr.; Zers.) (K., A.), 150—152° (B., N.). —  $C_{13}H_{11}O_2NS + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther); F: 220—222° (korr.; Zers.) (K., A.). Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Salzsäure); schmilzt bei 80° bis 82°, erstarrt wieder und zersetzt sich dann bei 222° (B., N.). —  $ClZn \cdot O \cdot C_{13}H_{11}ONS (?)$ . Bläugelbe Krystalle. F: 225—227° (korr.; Zers.) (K., A.).

**Triacetylderivat des 2.4-Dioxy-thiobenziminophenyläthers**  $C_{19}H_{17}O_6NS = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2.4-Dioxy-thiobenziminophenyläther-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BORSCHKE, NIEMANN, *B.* 62, 1744). — Nadeln (aus Methanol). F: 115°. [JACOBSHAGEN]

**3. 2.5-Dioxy-benzoessäure, Hydrochinon-carbonsäure-(2), Gentisinsäure**  $C_7H_6O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 384; E I 180). B. In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von Benzaldehyd, Benzoessäure oder Salicylsäure in 0,2 n-Schwefelsäure an einer Platinanode bei Zimmer-temperatur bzw. 50—60°, neben anderen Produkten (FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 26, 29, 33). Beim Kochen von 6-Diazo-3-oxy-benzoessäure (Syst. Nr. 2201) in schwefelsaurer Lösung (PUGEDDU, *G.* 59, 15). — Verteilung zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Xylol: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221, 229; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* 25, 621. Elektrische Leitfähigkeit in wäBr. Borsäure-Lösungen bei 25°: BÖRSEKEN, *R.* 40, 575. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°:  $1,18 \times 10^{-3}$  (aus Leitfähigkeitsmessungen) (B.). — Zur Abspaltung von Kohlendioxyd beim Kochen mit Anilin (vgl. E I 181) vgl. v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 144. Liefert beim Aufbewahren an der Luft, bei der elektrolytischen Oxydation in sodaalkalischer Lösung an einer Platinanode oder bei der Einw.



von Kaliumpersulfat in sodaalkalischer Lösung bei 40—50° „Huminsäuren“ (ELLER, A. 431, 155). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 59. Entgegen den Angaben von NEF (B. 18, 3499) entsteht bei der Behandlung von Gentisinsäure mit Eisen(III)-chlorid kein Chinon (MÖRNER, H. 117, 80). Bei der kathodischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleielektroden bei 50° entsteht Kohlenoxyd (SOMLO, Z. *El. Ch.* 35, 779). Gentisinsäure gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 376, 379; C. 1927 I, 721). Geschwindigkeit der Veresterung durch Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, GOITEIN, M. 48, 433. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid in 2n-Natronlauge auf 50—60° 2-Oxy-5-acetoxybenzoesäure (LESSEB, GAD, B. 59, 234). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 594. — Uranylsalz  $UO_2(C_7H_5O_4)_2 + 3H_2O$ . Braun, mikrokristallin. Zersetzt sich zwischen 120° und 200° (MÜLLER, Z. *anorg. Ch.* 109, 242, 264). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Eisen(III)-salz. Violetstichig-rot (ZETZSCHE, A. 435, 246).

**2.5-Dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 386; E I 181). B. Beim Kochen von 3.6-Dimethoxy-1.2-dicyan-cyclohexadien-(2.6) mit Kalilauge, neben geringeren Mengen Bernsteinsäure (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1116).

**2-Oxy-5-acetoxy-benzoesäure**  $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 2.5-Dioxy-benzoesäure mit Acetanhydrid in 2n-Natronlauge auf 50—60° (LESSEB, GAD, B. 59, 234). — Nadeln (aus Toluol). F: 131—132° (korr.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

**2.5-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 387). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 1926, 2867.

[2.5-Dimethoxy-benzoesäure]-anhydrid  $C_{16}H_{18}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . Prismen (aus Essigester). F: 102—103° (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 24; C. 1927 I, 2545).

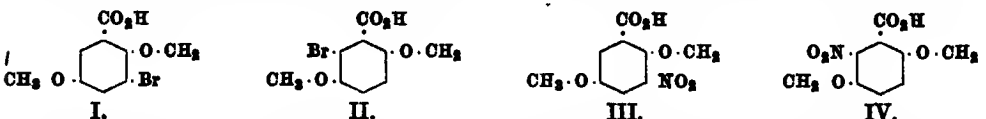
**2-Oxy-5-methoxy-benzonitril, 2-Cyan-hydrochinon-4-methyläther**  $C_8H_7O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CN$ . B. Durch Kochen von 2-Oxy-5-methoxy-benzaldoxim mit Acetanhydrid und nachfolgende Hydrolyse mit 10%iger Natronlauge (SHINODA, Soc. 1927, 1984; *J. pharm. Soc. Japan* 1926, 89; C. 1927 I, 1476). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. — Liefert bei der Kondensation mit Phloroglucin in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther das Hydrochlorid des 1.3-Dioxy-7-methoxy-xanthonimids (Syst. Nr. 2556).

**2.5-Dimethoxy-benzonitril, 2-Cyan-hydrochinon-dimethyläther**  $C_8H_7O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CN$  (H 387; E I-184). B. Aus Hydrochinondimethyläther und frisch dargestelltem Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (KARBER, REEMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 271). — F: 80°.

**3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-benzoesäure, Trichlorhydrochinon-carbonsäure, Trichlorgentisinsäure**  $C_6H_2O_4Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von Trichlorchinoncarbonsäure (Syst. Nr. 1311) mit schwefliger Säure (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] 41, 342). — F: 61—62°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heißem Wasser und in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure Kohlendioxyd ab.

**3-Brom-2.5-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_4Br$ , Formel I. Über die Beziehungen zu 3(?)-Brom-gentisinsäuredimethyläther (H 387) ist nichts bekannt. — B. Durch Oxydation von 3-Brom-2.5-dimethoxy-benzaldehyd mit Permanganat in siedender Kaliumdicarbonat-Lösung (RUBENSTEIN, Soc. 127, 2002). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132°.

**6-Brom-2.5-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_4Br$ , Formel II. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUBENSTEIN, Soc. 127, 2002). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 164—165°.



**3-Nitro-2.5-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_4N$ , Formel III (E I 184). B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUBENSTEIN, Soc. 127, 2001). — F: 182—183°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad das Hydrochlorid der 3-Amino-2.5-dimethoxy-benzoesäure.

**6-Nitro-2.5-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_7O_4N$ , Formel IV. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUBENSTEIN, Soc. 127, 2002). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 192°.



**2-Oxy-5-mercapto-benzoessäure, 5-Mercapto-salicylsäure**  $C_7H_6O_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Rhodan-salicylsäure (s. u.) mit Zinkstaub in heißer Sodalösung (KAUFMANN, ROSSBACH, *B.* 58, 1559). Aus 4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(3.3') (s. u.) beim Kochen mit 1 n-Natronlauge oder beim Behandeln mit Glucose in alkal. Lösung (STEWART, *Soc.* 121, 2560). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). *F.*: 150—152° (St.). — Geht beim Kochen in Sodalösung an der Luft in das Disulfid über (K., R.). Liefert mit suftm. Phthalylchlorid in Dimethylanilin die Verbindung  $OC \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right\rangle C \left( S \cdot C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot O \\ O \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{c} O \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle CO \right)_n$  (Syst. Nr. 2966) (K., R.).



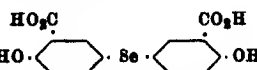
**2-Oxy-5-methylmercapto-benzoessäure, 5-Methylmercapto-salicylsäure**  $C_8H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(3.3') beim Kochen mit 1 n-Natronlauge und nachfolgenden Schütteln mit Dimethylsulfat (STEWART, *Soc.* 121, 2560). — Bräunliches Krystallpulver (aus Wasser). *F.*: 126°.

**2-Oxy-5-rhodan-benzoessäure, 5-Rhodan-salicylsäure**  $C_7H_6O_2NS = NC \cdot S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von diazotierter 5-Amino-salicylsäure in eine Lösung von Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser bei 65° (KAUFMANN, ROSSBACH, *B.* 58, 1559). Bei längerer Einw. von Rhodan auf Salicylsäure in Gegenwart von Eisenpulver in Nitromethan (K., LIEPE, *B.* 56, 2520). In geringer Menge beim Behandeln von Salicylsäure mit Natriumrhodanid und Brom in Ameisensäure (K., OERBING, *B.* 59, 193; I. G. Farbenind., D. R. P. 484360; *Frdl.* 16, 435). — Blättchen oder gelbliche Nadeln (aus Benzol). *F.*: 167—168° (K., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser (K., L.). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (K., L.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißer Sodalösung entsteht 5-Mercapto-salicylsäure (K., R.). Liefert beim Behandeln mit 25%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur 4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(3.3') (K., R.).

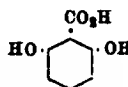
**4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(3.3')**  $C_{14}H_{10}O_6S_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4(OH) \cdot S]_2$ . *B.* Beim Kochen von 5-Mercapto-salicylsäure in Sodalösung an der Luft (KAUFMANN, ROSSBACH, *B.* 58, 1559). Bei der Einw. von 25%iger Natronlauge auf 5-Rhodan-salicylsäure bei Zimmertemperatur (K., R.). Aus Salicylsäure-sulfochlorid-(5) durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid in Gegenwart von Salzsäure (STEWART, *Soc.* 121, 2559). Beim Behandeln von diazotierter 5-Amino-salicylsäure mit Natriumdisulfid in alkal. Lösung (K., R.). — Hellgelbes Pulver (aus verd. Alkohol). *F.*: 236° (St.), 245° (K., R.). — Beim Kochen mit 1 n-Natronlauge oder Erwärmen mit Glucose in alkal. Lösung erhält man 5-Mercapto-salicylsäure (St.).

**4.4'-Dioxy-diphenyldisulfid-dicarbonensäure-(3.3')-diamid**  $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2 = [H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4(OH) \cdot S]_2$ . *B.* Beim Kochen von Salicylamid mit Dischwefeldichlorid in trockenem Benzol (NAIK, *Soc.* 119, 1167, 1169). — Gelb, amorph. *F.*: 226° (Zers.).

**Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-selenid, 4.4'-Dioxy-diphenylselenid-dicarbonensäure-(3.3')**  $C_{14}H_{10}O_6Se$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Chlor-salicylsäure beim Erhitzen von 3 Mol Salicylsäure mit 1 Mol Selenoxychlorid (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* 1928, 3269). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 250° und zersetzt sich bei 272°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, beim Erwärmen intensiver werdende Färbung. Eisenchlorid gibt in Alkohol eine bläulichviolette Färbung. — Natriumsalz. Hygrokopischer Niederschlag, der am Licht grün wird. Leicht löslich.



**4. 2.6-Dioxy-benzoessäure, Resorcin-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Resorcyssäure**  $C_7H_6O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 388; E I 186). *B.* In geringer Menge neben  $\beta$ -Resorcyssäure beim Erhitzen von Resorcin in Natriummethylat-Lösung mit Kohlendioxyd unter 6 Atm. Druck auf ca. 100° (FABRE, *A. ch.* [9] 18, 76). Zur Bildung nach BRUNNER (*A.* 251, 320; H 388) vgl. MAUTNER, *J. pr.* [2] 124, 322. Aus 2.6-Dimethoxy-benzoessäure durch Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol (M., *J. pr.* [2] 124, 321). — Über die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Kochen mit Wasser (E I 186) vgl. v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 144.  $\gamma$ -Resorcyssäure wird beim Kochen mit Methylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff in den Methyläster übergeführt (MAUTNER, *J. pr.* [2] 124, 322). Geschwindigkeit der Veresterung durch Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, GOITEIN, *M.* 48, 435.



**2.6-Dimethoxy-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 388). *B.* Durch 48-stdg. Kochen von 2.6-Dimethoxy-benzonitril mit 25%iger Kalilauge, neben 2.6-Dimethoxy-benzamid (MAUTNER, *J. pr.* [2] 121, 262; 124, 320). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 186—187° (M., *J. pr.* [2] 121, 263). — Liefert weder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform noch mit Thionylchlorid

ein Säurechlorid (M., J. pr. [2] 121, 264). Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol Resorcin (M., J. pr. [2] 121, 265), in Benzol  $\gamma$ -Resorcylsäure (M., J. pr. [2] 124, 321).

**2.6-Dioxy-benzoessäure-methylester,  $\gamma$ -Resorcyssäure-methylester**  $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\gamma$ -Resorcyssäure mit Methylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (MAUTHNER, J. pr. [2] 124, 322). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

**2.6-Dimethoxy-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 186). B. Beim Behandeln von 2.6-Dimethoxy-benzoessäure mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit Diazomethan in Äther + Methanol (MAUTHNER, J. pr. [2] 121, 263; 124, 320). — F: 88° (M., J. pr. [2] 121, 263).  $Kp_{761}$ : 285—286° (M., J. pr. [2] 124, 320). — Wird entgegen den Angaben von CLEWER, GREEN, TUTIN (Soc. 107, 838) leicht durch siedende alkoholische Kalilauge verseift (M., J. pr. [2] 121, 260, 264).

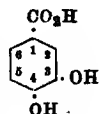
**2.6-Dimethoxy-benzamid**  $C_8H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. In geringer Menge durch Verseifung von 2.6-Dimethoxy-benzonitril mit warmer konzentrierter Schwefelsäure oder mit siedender 25%iger Kalilauge (MAUTHNER, J. pr. [2] 121, 262). — Krystalle (aus Benzol). F: 207—208°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

**2.6-Dimethoxy-benzonitril, 2-Cyan-resorcin-dimethyläther**  $C_8H_8O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$  (H 388). Darst. Man behandelt technisches 1.3-Dinitro-benzol mit Kaliumcyanid und Methanol bei 40°, extrahiert das Reaktionsprodukt mehrmals mit siedendem Chloroform und fällt mit Petroläther; das so erhaltene 6-Nitro-2-methoxy-benzonitril kocht man mit methylalkoholischer Kalilauge (RUSSELL, TEBBENS, Org. Synth. 22 [1942], 35). — Liefert bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure in der Wärme wenig 2.6-Dimethoxy-benzamid, mit siedender 25%iger Kalilauge hauptsächlich 2.6-Dimethoxy-benzoessäure neben wenig Amid (MAUTHNER, J. pr. [2] 121, 262).

### 5. 3.4 - Dioxy - benzoessäure, Brenzcatechin - carbonsäure - (4),

**Protocatechusäure**  $C_7H_6O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 389; E I 187). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Protocatechusäure abgeleiteten Namen gebraucht. — V. In der Rinde von *Aralia chinensis* L. var. *glabrescens* (KUWATA, J. pharm. Soc. Japan 49, 99; C. 1929 II, 1929). In den pigmentierten Schalen gelber und roter Zwiebelvarietäten (*Allium Cepa* L.) (LINK, ANGELL, WALKER, J. biol. Chem. 81, 373; L., DICKSON, W., J. biol. Chem. 84, 722). — B. Protocatechusäure entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Kaliumhydroxyd (vgl. H 389) auf 150—190° unter Ausschluß von Sauerstoff (LOCK, B. 62, 1186). Zur Bildung aus Vanillin durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (H 389) vgl. LOCK, B. 62, 1187. Bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Oxy-benzoessäure an einer Platin-Anode in 0,2n-Schwefelsäure bei ca. 60°, neben Hydrochinon (FICHTER, UHL, Helv. 8, 30). Aus Piperonylsäure (Syst. Nr. 2850) (vgl. H 389) beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol (MAUTHNER, J. pr. [2] 119, 76) oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Phenol, Resorcin oder Phloroglucin bei Zimmertemperatur (SPÄTH, QUETZINSKY, B. 60, 1886). Zur Bildung von Protocatechusäure bei der Alkalischmelze pflanzlicher Gerbstoffe (H 390) vgl. a. ZELNER, Mitarb., M. 44, 250, 290; Z., M. 45, 536. Bildet sich auch beim Erhitzen von Kakaorot mit Kaliumhydroxyd oder wäbr. Kalilauge (HEIDUSCHKA, BIENERT, J. pr. [2] 117, 268). Beim Erhitzen von Lignin mit konz. Kalilauge in Gegenwart von Zinkstaub auf 250° (Zellstoffabr. Waldhof, ZICKMANN, D.R.P. 418219; C. 1926 I, 231; Frdl. 15, 262) oder in Gegenwart von Ammoniumcarbonat auf 240—280° in Wasserstoff-Atmosphäre (HEUSER, D.R.P. 424542; C. 1926 II, 295; Frdl. 15, 1707). Zur Bildung aus Ligninsulfonsäuren durch Kalischmelze (E I 187) vgl. HÖNIG, FUCHS, M. 41, 222. — F: 190° (korr.) (LOCK, B. 62, 1186); schmilzt nach Sublimation im Hochvakuum bei 204—205° (unter geringer Zersetzung) (SP., QU.). Bewegung auf Wasser: KARZAG, ROBOZ, Bio. Z. 162, 23. Erhöhung des elektrischen Leitvermögens wäbr. Borsäure-Lösungen durch Protocatechusäure bei 25°: BÖSEKEN, Versl. Akad. Amsterdam 84, 190; C. 1926 I, 26.

Zerfällt bei der trockenen Destillation (vgl. H 391) in Brenzcatechin, Rufiopin (E II 8, 583) und harzartige Kondensationsprodukte (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, B. 53, 195). Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 200° und 300°: K.-K., M., B. 53, 194. Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen mit Phloroglucin, Anilin (vgl. H 391; E I 187) oder Pyridin: K.-K., M., Ar. 1929, 561. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 59. Reagiert mit Titan(IV)-chlorid unter Bildung einer roten komplexen Säure, deren Salze leicht löslich sind (ROSENHEIM, SORGE, B. 53, 936). Darstellung von Komplexsalzen durch Erwärmen mit Schwermetalloxyden oder -hydroxyden in neutraler Lösung: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 415316, 438187; C. 1925 II, 1564; 1927 I, 951; Frdl. 15, 1573, 1592; I. G. Farbenind., D.R.P. 453279; C. 1928 I, 2538; Frdl. 16, 2550. Einfluß auf die Löslichkeit

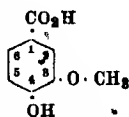


von Arsen(III)-oxyd und von Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] 122, 126; 124, 202; *Svensk kem. Tidskr.* 40, 278; *C.* 1929 I, 643. — Protocatechusäure liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in verd. Natronlauge unter Eiskühlung 3-Acetyl-protocatechusäure (S. 262) (LESSER, GAD, *B.* 59, 235). Kondensation mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von Überchlorsäure bei 120—130°: HINSBERG, D.R.P. 478949; *C.* 1929 II, 1471; *Frdl.* 16, 2829. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Hohlstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 596. — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 379. Nachweis neben anderen Phenolen: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 2, 254; *C.* 1929 II, 2703. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der Farbreaktion mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Rohrzucker in sodaalkalischer Lösung: SCHMALFUSS, SPITZER, BRANDES, *Bio. Z.* 189, 227. Empfindlichkeit der Farbreaktion mit Eisen-Ionen in Sodalösung: FRITZ, *Fr.* 78, 422.

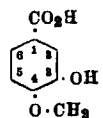
Salze der Protocatechusäure. —  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_3$ . Hydrolyse durch Wasser: PERLING, *Ber. dtsh. pharm. Ges.* 31, 435; *C.* 1922 I, 548. — Über ein basisches Wismutsalz (vgl. a. H 392) vgl. PERLING. —  $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 415316; *C.* 1925 II, 1564; *Frdl.* 15, 1573). Wirksam bei experimenteller Maul- und Klauenseuche. — Uranylsalz  $\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Braungelb, mikrokristallin. Zersetzt sich bei 200° (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 265). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton; unlöslich in Äther. — Weitere komplexe Uranylsalze: FERNANDES, PALAZZO, *R. A. L.* [6] 6, 105. — Eisen(II)-salz. Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Autoxydation: ZETZSCHE, *A.* 485, 239. — Eisen(III)-salz  $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei der Oxydation von Protocatechusäure mit einem Sauerstoff-Kohlendioxyd-Gemisch in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in verd. Natronlauge (ZETZSCHE, *A.* 485, 261). Dunkelblauviolette, mikrokristalline Pulver. Löst sich in wenig Alkali sofort mit weinroter Farbe.

#### Funktionelle Derivate der Protocatechusäure.

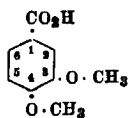
**4-Oxy-3-methoxy-benzoessäure, Vanillinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , s. nebenstehende Formel (H 392; E I 187). Die in der Formel angegebene Stollungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Vanillinsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* In geringer Menge neben Protocatechusäure beim Erhitzen von Vanillin mit Kaliumhydroxyd auf 150—210° (LOCK, *B.* 62, 1187). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von isoeugenolschwefelsaurem Kalium (E II 6, 919) an Bleidioxyd-Anoden in Sodalösung und folgenden Kochen mit verd. Schwefelsäure (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* 8, 336; vgl. a. F., RINDERSPACHER, *Helv.* 10, 106). Vanillinsäure entsteht beim Erhitzen von Ligninen verschiedener Herkunft auf etwa 200° (KÜRSCHENER, *Mikroch.* 3, 1; *C.* 1925 II, 705; *Brennstoffch.* 6, 191; *C.* 1925 II, 1349). Isolierung aus Sulfitalge: HOLMBERG, SJÖBERG, *B.* 54, 2416. — *F.*: 211—212° (KATAOKA, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 276; *C.* 1926 II, 2730). — Zur Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1635. Vanillinsäure gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure eine schwache gelbgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 813; *C.* 1926 II, 926).



**3-Oxy-4-methoxy-benzoessäure, Isovanillinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , s. nebenstehende Formel (H 393; E I 187). Die in der Formel angegebene Stollungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Isovanillinsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Neben Isovanillinalkohol beim Erwärmen von Isovanillin mit 50%iger Kalilauge auf 50—70° (LOCK, *B.* 62, 1187). Entsteht anscheinend als einziges Reaktionsprodukt bei 24-stdg. Kochen von Veratrumsäure mit ca. 28%iger Bromwasserstoffsäure (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 123, 3173, 3175). — Nadeln. *F.*: 251° (SPÄTH, BURGER, *B.* 59, 1494). — Geht beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge in 5-Oxy-4-methoxy-2-formyl-benzoessäure über (P., *Str.*, *Soc.* 123, 3176).



**3,4-Dimethoxy-benzoessäure, Veratrumsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ , s. nebenstehende Formel (H 393; E I 188). Die in der Formel angegebene Stollungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Veratrumsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von Isoeugenolmethyläther in 2%iger Kalilauge an einer Bleidioxyd-Anode bei 70—80° (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* 8, 334). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch von 50 g Veratrumaldehyd und 300 cm<sup>3</sup> Wasser unter ständigem Rühren und Einleiten von Kohlendioxyd bei 50—60° mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in warmem Wasser; man entfernt aus dem Filtrat unveränderten Aldehyd durch Extraktion mit Äther und säuert an; Ausbeute an roher Säure 50 g (EDWARDS, PERKIN, STOYLE, *Soc.* 127, 198). — *F.*: 179° bis 181,5° (HOUBEN, FISCHER, *B.* 60, 1769) 184° (korr.) (v. WACEK, *B.* 63 [1930], 295). Feste Veratrumsäure fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ( $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) blaßblau (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 2182; *Bl.* [4] 37, 114). — Liefert bei 24-stdg. Kochen mit ca. 28%iger Bromwasser-



stoffsaure Isovanillinsäure anscheinend als einziges Reaktionsprodukt (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 122, 3173, 3175). Bei längerem Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure erhält man m-Mekonin (Syst. Nr. 2531) (EDWARDS, PERKIN, STOYLE, *Soc.* 127, 198).

**4-Methoxy-3-äthoxy-benzoessäure, O-Äthyl-isovanillinsäure**  $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Isovanillinäthyläther mit Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung (SPÄTH, BERNHAUER, *B.* 58, 203). Durch Verseifung von O-Äthyl-isovanillinsäure-äthylester (S. 263) mit Kalilauge (SPÄTH, *M.* 41, 301). Beim Behandeln von 4-Methoxy-3-äthoxy-phenylglyoxylsäure mit Chromschwefelsäure (REICHSTEIN, *Helv.* 10, 396). — Krystalle (aus Wasser). F: 165—166° (Sp.; Sp., B.), 165,5—166,6° (korr.) (R.), 166—167° (MANIWA, *C.* 1924 II, 1197).

**3-Methoxy-4-äthoxy-benzoessäure, O-Äthyl-vanillinsäure**  $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 394; E I 188). B. Bei der Oxydation von Isoeugenoläthyläther mit Permanganat (KAFUKU, *Acta phytoch.* 2, 116).

**4-Oxy-3-acetoxy-benzoessäure, 3-Acetyl-protocatechusäure**  $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$  (E I 188; vgl. s. H 395). B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf Protocatechusäure in verd. Natronlauge unter Eiskühlung (LESSER, GAD, *B.* 59, 235). — Nadeln (aus Methanol + Xylol). F: 199° (korr.).

**3,4-Diacetoxy-benzoessäure, Diacetylprotocatechusäure**  $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 396; E I 188). Zur Bildung aus Protocatechusäure und Acetanhydrid (E I 188) vgl. LESSER, GAD, *B.* 59, 234; MALKIN, NIRENSTEIN, *B.* 61, 797. — Nadeln (aus Benzol). F: 162° (M., N.), 157—158° (korr.) (L., G.).

**3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoessäure, O-Benzoyl-vanillinsäure**  $C_{15}H_{12}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 396). B. Aus Vanillinsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2342).

**4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-benzoessäure, O-Carbäthoxy-isovanillinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzung von Isovanillinsäure mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (SPÄTH, *M.* 41, 302). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 186—187°.

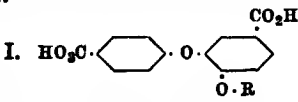
**3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-benzoessäure, O-Carbäthoxy-vanillinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Aus Vanillinsäure und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge unter Eiskühlung (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2343). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 147—148° (H., R.), 149—150° (SPÄTH, *M.* 41, 303).

**6-Oxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4')**  $C_{14}H_{10}O_4$ . Formel I (R = H). B. Bei der Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure auf 6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4') (s. u.) in Gegenwart von Phenol (KONDO, NARITA, *B.* 68 [1930], 2422) oder auf 6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4')-dimethylester (S. 263) (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2260). — Tafeln (aus Phenol). F: 282° (K., N.).

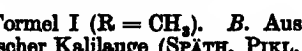
**6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4')**  $C_{15}H_{12}O_4$ . Formel I (R = CH<sub>3</sub>). B. Aus dem Dimethylester (S. 263) durch Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2258). Entsteht bei der Permanganat-Oxydation von des-N-Methyl-daurocin (E II 6, 1136) (KONDO, NARITA, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 103; *C.* 1929 II, 1926; K., N., UYEO, *B.* 68 [1935], 520), von des-N-Methyl-tetrandrin (Syst. Nr. 2735) (KONDO, YANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 51; v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 619), von Oxycanthinmethin-methyläther (Syst. Nr. 2932) (v. BR., SCH., *Ar.* 1929, 625) und von Trilobin (Syst. Nr. 4660) (K., TOMITA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 83; *C.* 1928 II, 1337; vgl. T., *J. pharm. Soc. Japan* 50, 127; *C.* 1931 I, 1114). — Krystalle (aus Eisessig). F: 302—303° (T.), 303—304,5° (v. BR., SCH., *Ar.* 1929, 620), 312° (K., N.), 313—314° (im Vakuum) (Sp., P.). Sublimiert im Hochvakuum zwischen 220° und 250° (Sp., P., *B.* 62, 2257, 2258). Schwer löslich in Eisessig und Aceton (v. BR., SCH.; K., N.). — Liefert bei der Kalischmelze bei 250° 4-Oxy-benzoessäure und Protocatechusäure (v. BR., SCH.).

**6-Äthoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4')**  $C_{16}H_{14}O_4$ , Formel I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Durch Oxydation von Oxycanthinmethin-äthyläther (Syst. Nr. 2932) mit Kaliumpermanganat in wädr. Lösung (v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 620, 628; SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2260). Beim Behandeln von 6-Oxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,4') (s. o.) mit Diazotäthan und Verseifen des erhaltenen Esters (Sp., P.). — F: 270—274° (v. BR., SCH.; K., N.); schmilzt nach Sublimation im Hochvakuum bei 288,5—289,5° (Sp., P.). Schwer löslich in Eisessig (v. BR., SCH.).

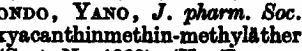
**2-Methoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(4,4')**  $C_{14}H_{10}O_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Verseifen des Dimethylesters (S. 263) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 627; SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2258). — Krystalle (aus Eisessig). F: 254° (unkorr.) (v. BR., SCH.), 256—257° (Sp., P.).



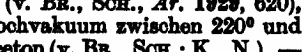
I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$



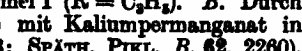
I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O(CH_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$



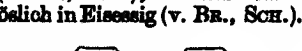
I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O(CH_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2CH_3$



I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O(C_2H_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$

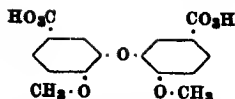


I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O(CH_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$



I.  $HO_2C \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot O(CH_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$

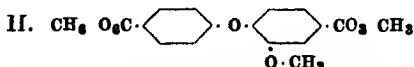
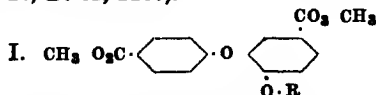
**6.6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.3')**  $C_{16}H_{14}O_7$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen des Dimethylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2259). — Krystalle. *F.*: 294° bis 296° (im Vakuum).



**3.4-Dioxy-benzoesäure-methylester, Protocatechusäure-methylester**  $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 396). Liefert beim Behandeln mit einer äther. Lösung von N.N'-Dinitroso-methylen-diurethan (E II 8, 24) und 25%iger methylalkoholischer Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge neben anderen Produkten geringe Mengen Piperonylsäure (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* 53/54, 978).

**3-Oxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester, Isovanillinsäure-methylester**  $C_8H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *F.*: 66—67° (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2258).

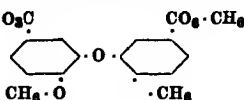
**6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4')-dimethylester**  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel I ( $R = CH_3$ ). *B.* Durch Kondensation von 4-Brom-benzoesäure-methylester mit dem Kaliumsalz des Isovanillinsäure-methylesters in Gegenwart von Kupfer und Kupferacetat bei 190—200° (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2257; SANTOS, zit. bei v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 620). Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf 6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4') (S. 262) (KONDO, NARITA, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 104; *C.* 1929 II, 1926; v. BR., SCH., *Ar.* 1929, 625; SP., P., *B.* 62, 2257). — Krystalle (aus verd. Methanol oder Petroläther). *F.*: 96° (v. BR., SCH.), 97—98° (SP., P.). *Kp.*<sub>15</sub>: 220—230° (v. BR., SCH.). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phenol entsteht 6-Oxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4') (S. 262) (SP., P., *B.* 62, 2260).



**2-Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester**  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel II. *B.* Durch Kondensation von 4-Brom-benzoesäure-methylester mit Alkalisalzen des Vanillinsäure-methylesters in Gegenwart von Kupfer und Kupferacetat bei 180—200° (v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 627; SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2258). — Krystalle (aus verd. Methanol oder Äther). *F.*: 71—72° (SP., P.), 72—73° (v. BR., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit wässrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 2-Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(4.4') (S. 262) (SP., P.).

**6-Äthoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4')-dimethylester**  $C_{18}H_{18}O_6$ , Formel I ( $R = C_2H_5$ ). *B.* Beim Behandeln von 6-Äthoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4') (S. 262) mit Diazomethan in Äther (v. BRUCHHAUSEN, SCHULTZE, *Ar.* 1929, 628). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 61°.

**6.6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester**  $C_{18}H_{16}O_7$ , s. nebenstehende [Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-anisäure-methylester mit dem Kaliumsalz des Isovanillinsäure-methylesters in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat auf 180—200° (SPÄTH, PIKL, *B.* 62, 2259). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 135—136°. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge 6.6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.3') (s. o.).



**3-Oxy-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, Isovanillinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandeln von Isovanillinsäure mit alkoh. Salzsäure (SPÄTH, *M.* 41, 300). — Krystalle. *F.*: 51—52°.

**3.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester, Veratrumsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 397). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867.

**4-Methoxy-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester, O-Äthyl-isovanillinsäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Isovanillinsäure-äthylester mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf 100° im Rohr (SPÄTH, *M.* 41, 301). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 62°.

**3.4-Dimethoxy-benzoesäure-phenacyl ester, Veratrumsäure-phenacyl ester**  $C_{17}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Umsetzung von  $\omega$ -Brom-acetophenon mit dem Silbersalz der Veratrumsäure in siedender alkoholischer Lösung (MALAN, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2856). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 122°.

**[3.4-Dimethoxy-benzoesäure]-anhydrid, Veratrumsäureanhydrid**  $C_{16}H_{14}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$ . *B.* Aus Veratrumsäure bei 2-stdg. Behandeln mit Pyridin und Phosgen in Benzol und Hinzufügen von Eis und verd. Salzsäure oder aus Veratroylchlorid bei Einw. von Pyridin in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2334). — Prismen (aus Benzol oder Essigester). *F.*: 124—125° (A., R.), 125° (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 24; *C.* 1927 I, 2543).

[3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, [O-Benzoyl-vanillinsäure]-anhydrid  $C_{30}H_{22}O_9 = [(C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . B. Durch Einw. von O-Benzoyl-vanillinsäure auf O-Benzoyl-vanilloylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2342). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 179—180°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und kaltem Essigester, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Petroläther.

[3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-benzoesäure]-anhydrid  $C_{22}H_{22}O_{11} = [(C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2344). — Prismen (aus Essigester). F: 87—88,5°.

3.4-Dimethoxy-benzoylchlorid, Veratroylchlorid  $C_9H_8O_2Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$  (H 397; E I 191). B. Wird bei der Darstellung nach v. KOSTANECKI, TAMBOR (*B.* 89, 4023; vgl. H 397 bis 398) aus Veratrumsäure und Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff fast rein und in guter Ausbeute erhalten (VANZETTI, *G.* 57, 170). — Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 71°. Leicht löslich in kaltem Benzol und heißem Schwefelkohlenstoff, löslich in siedendem Ligroin (*V.*, *G.* 57, 170 Anm. 12).

3-Methoxy-4-acetoxy-benzoylchlorid, O-Acetyl-vanilloylchlorid  $C_{10}H_8O_4Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot COCl$ . B. Durch Erhitzen von O-Acetyl-vanillinsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 56, 1482). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Xylol, ziemlich leicht in Petroläther. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol Vanillin.

3.4-Diacetoxy-benzoylchlorid, Diacetylprotocatechusäure-chlorid  $C_{11}H_8O_6Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von Diacetylprotocatechusäure mit Phosphor-pentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff (BRADLEY, SCHWARZENBACH, *Soc.* 1928, 2908; MALKIN, NIERENSTEIN, *B.* 61, 797). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther), Nadeln (aus Ligroin + wenig Tetrachlorkohlenstoff). F: 48—50° (B., Sch.), 55° (M., N.). — Gibt mit äther. Diazomethan-Lösung in der Kälte 3.4-Diacetoxy- $\omega$ -diazoo-acetophenon (E II 8, 455) (B., Sch.); nach MALKIN, NIERENSTEIN entsteht bei dieser Reaktion  $\omega$ -Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon (E II 8, 300).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoylchlorid, O-Benzoyl-vanilloylchlorid  $C_{18}H_{14}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von O-Benzoyl-vanillinsäure mit Phosphor-pentachlorid auf dem Dampfbad (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2342). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96—98°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Aceton, schwer in Petroläther.

3.4-Dimethoxy-benzamid, Veratrumsäureamid  $C_9H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 398). *Darst.* Durch Behandeln von 57 g Veratrumsäurenitril mit 1800 g 3%igem Wasserstoffperoxyd und 100 g 25%iger Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 45°; Ausbeute ca. 90% der Theorie (BUCK, IDE, *Org. Synth.* 16 [1936], 4; Coll. Vol. II [1943], 44).

4-Methoxy-3-äthoxy-benzamid  $C_{10}H_{13}O_3N = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 4-Methoxy-3-äthoxy-benzoesäure mit Thionylchlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (SPÄTH, BERNHAUER, *B.* 58, 204). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196—197°.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzamid, O-Acetyl-vanillinsäure-amid  $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von O-Acetyl-vanilloylchlorid in Benzol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 56, 1482). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°.

3.4-Dioxy-benzonitril, Protocatechusäurenitril, 4-Cyan-brenzcatechin  $C_7H_5O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CN$  (H 398; E I 192). Liefert mit Chlorwasserstoff eine unlösliche Additionsverbindung (HOUBER, FISCHER, *J. pr.* [2] 128, 108).

3.4-Dimethoxy-benzonitril, Veratrumsäurenitril, 4-Cyan-veratrol  $C_9H_7O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$  (H 398). B. Durch Methylieren von Vanillinsäurenitril mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KEFFLER, *Soc.* 119, 1481). In geringer Menge bei der Einw. von Bromcyan auf Veratrol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 271). Aus  $\alpha$ -Veratrumaldoxim beim Behandeln mit Acetylchlorid (K., *Soc.* 119, 1479). — *Darst.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Veratrumaldoxim mit Acetanhydrid (BUCK, IDE, *Org. Synth.* 15 [1935], 85; Coll. Vol. II [1943], 622; JOHNSON, STEVENSON, *Org. Synth.* 16 [1936], 92). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,41) bei Zimmertemperatur 6-Nitro-veratrumsäure-nitril (K.). Beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform erhält man 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon-diimid (K.).

**3-Methoxy-4-äthoxy-benzonitril**  $C_{10}H_{11}O_2N = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von Vanillinsäurenitril mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (KEFFLER, *Soc.* 119, 1481). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Nitrieren mit 10 Th. Salpetersäure (D: 1,42) in 6-Nitro-3-methoxy-4-äthoxy-benzonitril über.

**4-Oxy-3-methoxy-benzoylhydrazin, Vanilloylhydrazin**  $C_8H_{10}O_3N_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Kochen von Vanillinsäureäthylester mit Hydrazinhydrat (KALB, GROSS, *B.* 59, 734). — Nadeln (aus Wasser). F: 211—212°. — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumeisen(III)-cyanid in wäbr. Ammoniak N.N'-Divanilloyl-hydrazin (s. u.).

**N.N'-Bis-[4-oxy-3-methoxy-benzoyl]-hydrazin, N.N'-Divanilloyl-hydrazin**  $C_{16}H_{18}O_6N_2 = [(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot NH]_2$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (Zers.) (KALB, GROSS, *B.* 59, 734).

*Substitutionsprodukte und Schwefelanaloge der Protocatechusäure.*

**2-Brom-3,4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Brom-veratrumssäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (H 400; E I 192). Zur Bildung aus 2-Amino-veratrumssäure (H 400) vgl. RAY, ROBINSON, *Soc.* 127, 1622. — Beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Eisessig entsteht 7-Brom-5,6-dimethoxy-phthalid.

**5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-vanillinsäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (H 400; E I 192). F: 231° (KING, *Soc.* 1939, 1166 Anm.), 231—232° (RAIFORD, POTTER, *Am. Soc.* 55 [1933], 1684).

**5-Brom-3,4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-veratrumssäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (H 400; E I 192). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 5-Brom-veratrumaldehyd mit Permanganat (E I 192) vgl. SHRINER, McCUTOCHAN, *Am. Soc.* 51, 2194. Aus dem Nitril beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (WENTWORTH, BRADY, *Soc.* 117, 1045). — F: 189° (W., B.). — Liefert beim Erhitzen mit 8%iger Natronlauge und Kupferpulver im Rohr auf 200° 3,4-Dimethyl-gallussäure (SH., McC.).

**5-Brom-3,4-dimethoxy-benzonitril, 5-Brom-veratrumssäurenitril, 6-Brom-4-cyan-veratrol**  $C_8H_7O_2NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -5-Brom-3,4-dimethoxy-benzaloxim (E II 8, 287) mit Acetanhydrid (WENTWORTH, BRADY, *Soc.* 117, 1045). Aus  $\beta$ -5-Brom-3,4-dimethoxy-benzaloxim-O-acetat (E II 8, 287) beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf 35° (W., BR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°.

**6-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 6-Brom-vanillinsäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (H 400). *B.* Beim Kochen von 6-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril mit Kalilauge (RAIFORD, STOEßER, *Am. Soc.* 50, 2559). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190—191°.

**6-Brom-3,4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Brom-veratrumssäure**  $C_8H_7O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2H$  (H 400; E I 192). *B.* Durch Oxydation von 6-Brom-3,4-dimethoxy-toluol (E I 6, 433) mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2021). — Bei der Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,42) erhält man 5-Brom-4-nitro-veratrol.

**6-Brom-3,4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 6-Brom-veratrumssäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 401). Zur Bildung aus Veratrumssäuremethylester und Brom in Eisessig (H 400 bei 6-Brom-veratrumssäure) vgl. HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2022. — F: 88—89°.

**6-Brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril, O-Acetyl-6-brom-vanillinsäure-nitril**  $C_{10}H_9O_5NBr = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3Br \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 6-Brom-vanillinoxim-acetat (E II 8, 288) mit Acetanhydrid (RAIFORD, STOEßER, *Am. Soc.* 50, 2559). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 6-Brom-vanillinsäure.

**2,5-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 2,5-Dibrom-vanillinsäure**  $C_8H_5O_4Br_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog 6-Brom-vanillinsäure (s. o.) (RAIFORD, STOEßER, *Am. Soc.* 50, 2559, 2561). — Nadeln mit 1  $C_2H_4O_2$  (aus Essigsäure). F: 179—180°.

**2,5-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril, O-Acetyl-2,5-dibrom-vanillinsäure-nitril**  $C_{10}H_7O_5NBr_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2Br_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 2,5-Dibrom-vanillin-oximacetat mit Acetanhydrid (RAIFORD, STOEßER, *Am. Soc.* 50, 2559, 2561). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 89—90°.

**5,6-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5,6-Dibrom-vanillinsäure**  $C_8H_5O_4Br_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von siedender 5—6 n-Kalilauge auf 5,6-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzonitril (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1574) oder auf 5,6-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril (R., POTTER, *Am. Soc.* 55 [1933], 1684). — Nadeln. F: 190° bis 200° (R., P.).

**5.6-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzonitril**, **5.6-Dibrom-vanillinsäure-nitril**  $C_8H_5O_2NBr_2 = (CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_2Br_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 5.6-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril mit 20%iger Natronlauge (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1577). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). *F*: 179°. — Liefert beim Erhitzen mit 5 n-Kalilauge 5.6-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure (*R.*, *H.*, *Am. Soc.* 49, 1574).

**5.6-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril**, **O-Acetyl-2.5-dibrom-vanillinsäurenitril**  $C_{10}H_7O_2NBr_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_2 \cdot O)C_6H_2Br_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 5.6-Dibrom-vanillin-oxim mit überschüssigem Acetanhydrid (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1577). — Krystalle (aus Alkohol + Essigsäure). *F*: 169° (*R.*, *H.*). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 20%iger Natronlauge 5.6-Dibrom-vanillinsäure-nitril (*R.*, *H.*), mit 6 n-Kalilauge 5.6-Dibrom-vanillinsäure (*R.*, *POTTER*, *Am. Soc.* 55 [1933], 1684).

**5.6-Dibrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-benzonitril**  $C_{15}H_9O_2NBr_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_2 \cdot O)C_6H_2Br_2 \cdot CN$ . *B.* Aus 5.6-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-benzonitril und Benzoylchlorid in Pyridin (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1577). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 212° und schmilzt bei 215°.

**2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure**, **2-Nitro-veratrumsäure**  $C_8H_7O_4N = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$  (*H* 401; *E* I 193). *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-3.4-dimethoxytoluol mit Kaliumpermanganat (OBERLIN, *Ar.* 1925, 667; MEROZ, *D.R.P.* 415315; *Frdl.* 15, 1693). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.3-Dinitro-4-methoxytoluol mit Natrium-methylat-Lösung auf 110—125° und folgenden Oxydieren mit Permanganat-Lösung (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 587). — *F*: 200—202° (unkorr.) (O).

**2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester**, **2-Nitro-veratrumsäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (*H* 402; *E* I 193). *F*: 125—126° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 588).

**6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure**, **6-Nitro-veratrumsäure**  $C_8H_7O_4N = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$  (*H* 402; *E* I 194). Gelbe Krystalle (aus Wasser). *F*: 195° (HENRY, SHARP, *Soc.* 1928, 1115).

**6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzonitril**, **6-Nitro-veratrumsäure-nitril**, **5-Nitro-4-cyan-veratrol**  $C_8H_5O_4N_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von Veratrumsäurenitril mit überschüssiger Salpetersäure (*D*: 1,4) bei Zimmertemperatur (KEFFLER, *Soc.* 119, 1479). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 165°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, schnell in Braun übergehender Farbe.

**6-Nitro-3-methoxy-4-äthoxy-benzonitril**  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_2 \cdot O)C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-4-äthoxy-benzonitril mit 10 Tln. Salpetersäure (*D*: 1,4) (KEFFLER, *Soc.* 119, 1482). — Nadeln (aus Pyridin). *F*: 194°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**3.4-Dioxy-dithiobenzoesäure**, **Dithioprotocatechusäure**  $C_7H_5O_2S_2 = (HO)_2C_6H_2 \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Beim Kochen von Protocatechualdehyd mit Ammoniumpolysulfid in verd. Alkohol (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 391; *R. A. L.* [5] 82 I, 6). — Violettes Öl. Wurde nicht rein erhalten. — Zinksalz. Rotbraun. Löslich in Aceton. — Bleisalz. Rotbraune zersetzliche Krystalle (aus wäBr. Aceton).

**4-Oxy-3-methoxy-dithiobenzoesäure**, **Dithiovanillinsäure**  $C_8H_7O_2S_2 = (CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_2 \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 391; *R. A. L.* [5] 82 I, 7). — Rote Krystallmasse. —  $Zn(C_8H_7O_2S_2)_2$ . Orangegelbe Krystalle (aus Xylol). —  $Pb(C_8H_7O_2S_2)_2$ . Orangegelbe Krystalle (aus wäBr. Aceton). Löslich in Aceton.

**Bis-[4-oxy-3-methoxy-thiobenzoyl]-disulfid**  $C_{16}H_{14}O_4S_4 = [(CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_2 \cdot CS \cdot S]_2$ . *B.* Durch Oxydation des Natriumsalzes der Dithiovanillinsäure mit Kaliumeisen(III)-cyanid (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 391; *R. A. L.* [5] 82 I, 7). — Rote Krystalle (aus Aceton).

**6. 3.5-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(5),  $\alpha$ -Resorcyssäure**  $C_6H_4O_4$ , s. nebenstehende Formel (*H* 404; *E* I 195). Die in der Formel angegebene Stellungenbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von  $\alpha$ -Resorcyssäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Bei der Kalischmelze von 3.6-Dichlor-phthalsäure bei 310° in Gegenwart von wenig Kupfer (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 339). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (ca. 30% Schwefeltrioxyd) auf 240—250° und Schmelzen des Bariumsalzes der erhaltenen Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) mit Kaliumhydroxyd + Natriumhydroxyd (vgl. *H* 404) im Kupfergefäß erst bei 250—260°, dann bei 280—310° (WESTON, SUTER, *Org. Synth.* 21 [1941], 27). — Sublimiert im Kohlendioxyd-Strom unter 14 mm Druck bei 190—195° (BRUNNER, *M.* 56, 219). Spaltet beim Kochen mit Anilin kein Kohlendioxyd ab (v. HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 144).





**3-Oxy-5-methoxy-benzoessäure**  $C_8H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3.5-Dioxy-benzoessäure-methylester mit 1 Mol Dimethylsulfat und 1 Mol Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 116, 316). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol keine Färbung.

**3.5-Diacetoxy-benzoessäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.5-Dioxy-benzoessäure und Acetanhydrid in starker Natronlauge bei 50—60° (LESSKE, GAD, *B.* 59, 234). — Nadeln (aus Benzol). F: 152—153° (korr.).

**5-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-benzoessäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln von 3-Oxy-5-methoxy-benzoessäure mit Chlorameisensäuremethylester in 1 n-Natronlauge unter starker Kühlung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 116, 317). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 145—146°. Leicht löslich in Aceton und warmem Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin.

**3.5-Dimethoxy-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 405; E I 195). B. Durch Kochen von 3.5-Dimethoxy-benzoessäure mit methylalkoholischer Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 107, 104). —  $K_{p_{772}}$ : 279—280° (M.);  $K_{p_{27}}$ : 155—156° (SONN, SCHEFFLER, *B.* 57, 959).

**3.5-Dimethoxy-benzoessäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 405). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867.

[3.5-Dimethoxy-benzoessäure]-anhydrid  $C_{16}H_{16}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$ . Nadeln (aus Essigester). F: 134—135° (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 540, S. 24; *C.* 1927 I, 2545).

**3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid**  $C_8H_8O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$  (H 406; E I 195). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Xylol bei 140° 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 100, 180).

**3.5-Diacetoxy-benzoylchlorid**  $C_{11}H_{12}O_5Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$ . Bei der katalytischen Hydrierung, Umsetzung des entstandenen Aldehyds mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgender Verseifung mit Sodälösung erhält man 3.5-Dioxy-zimtsäure (ASAHINA, MATSUZAKI, *C.* 1925 I, 1713; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 51).

**5-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-benzoylchlorid**  $C_{10}H_{10}O_5Cl = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot COCl$ . B. Aus 5-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-benzoessäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 116, 317). — Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 57—58°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Toluol bei 110° entsteht 5-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-benzaldehyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 116, 318).

**3.5-Bis-carbomethoxyoxy-benzoylchlorid**  $C_{11}H_{12}O_7Cl = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$  (E I 195). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Toluol bei 110° 3.5-Bis-carbomethoxyoxy-benzaldehyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 101, 94).

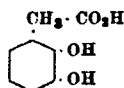
**3.5-Dimethoxy-benzamid**  $C_8H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 196). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wädrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 70—80° Äthyl-[3.5-dimethoxy-benzyl]-äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 100, 178); bei der Reduktion mit Natriumamalgame in verd. Alkohol erhält man 3.5-Dimethoxy-benzylalkohol in geringer Menge (M., *J. pr.* [2] 100, 177).

**2-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoessäure, 2-Nitro- $\alpha$ -resorcyssäure-dimethyläther**  $C_8H_8O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution wird von I. G. Farbenind. (D.R.P. 494434, 506609; C. 1930 II, 804, 1773; *Frdl.* 16, 2431; 17, 473) der H 406 als 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoessäure bezeichneten Verbindung zugeschrieben. — Fast farblose Krystalle. F: 232°. [DELITZSCH]

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_4$ .

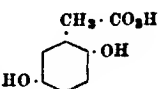
1. **2.3-Dioxy-phenyllessigsäure**  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel.

**2.3-Dimethoxy-phenyllessigsäure, o-Homoveratrumsäure**  $C_8H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 197). B. Durch Oxydation von 2.3-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung unter Kühlung (SPÄTH, MOSSETTIG, *A.* 423, 140, 145). — F: 82—83°.



2. **2.5-Dioxy-phenyllessigsäure, Homogentisinsäure**  $C_8H_8O_4$ ,

s. nebenstehende Formel (H 407; E I 197). B. Beim Erhitzen von Dibenzoyl-homogentisinsäure mit 2 n-Natronlauge im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad (HARN, STERNER, *H.* 181, 98). — Monokline Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser) (ROSKIN bei MÖNNER, *H.* 117, 86). Lösungsmittelfreie blaßgelbe Prismen (aus Essigester + Chloroform) (H., Sr.). 1 Tl. wasserfreie Säure löst sich bei 17,5° in 1,8 Tln. Wasser (Mö., *H.* 117, 90). Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4 \times 10^{-3}$  (aus  $p_H$ -Messungen)



(LANYAR, LIEB, *H.* 182, 221). — Zur Lactonisierung beim Erhitzen (*H.* 407) vgl. Mö., *H.* 117, 87. Homogentisinsäure liefert beim Kochen mit 37,5%iger Eisenchlorid-Lösung eine Verbindung  $C_7H_5O_2Cl_2$  [s. Syst. Nr. 1311 im Artikel Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2)] (Mö., *H.* 117, 69, 73). — Zur Theorie der Stoffwechsel-Anomalien bei Alkaptonurie<sup>1)</sup> vgl. KATSCH, STERN, *Dtsch. Arch. klin. Med.* 151, 329; *C.* 1926 II, 2453; LIEB, LAN., *H.* 181, 206; 182, 219. Einfluß von Protein-Injektionen (Milch, Serum) auf die Ausscheidung im Harn von Alkaptonurikern: BAAR, FREUD, *Klin. Wschr.* 4 [1925], 2388; *C.* 1926 I, 2118. Übersicht über das pharmakologische Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 598. — Homogentisinsäure gibt beim Aufgießen der äther. Lösung auf ungebrannten Kalk eine Blaufärbung, die beim Verdunsten des Äthers in Hellbraun übergeht (KATSCH, NEMET, *Bio. Z.* 120, 212). Zur titrimetrischen Bestimmung mit Silbernitrat (*H.* 408) vgl. LAN., LIEB, *H.* 182, 220. Bestimmung im Alkapton-Harn durch jodometrische Titration in dicarbonat- oder borax-alkalischer Lösung: METZ, *Bio. Z.* 190, 264; vgl. hierzu LIEB, LAN., *H.* 181, 200, durch colorimetrische Bestimmung mit Phosphormolybdänsäure: BRIGGS, *J. biol. Chem.* 51, 463. Colorimetrische Bestimmung im Serum des Alkaptonurikers: KATSCH, METZ, *Dtsch. Arch. klin. Med.* 157 [1927], 143; *C.* 1928 I, 386.

**2.5-Dimethoxy-phenylessigsäure, Homogentisinsäure-dimethyläther**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*H.* 408). *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in kalter Natronlauge (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 1482). — Tafeln (aus Benzol). *F.*: 123°. Leicht löslich in Aceton. — Das Natriumsalz kondensiert sich mit 2-Nitro-veratrumaldehyd bei 60-stgd. Erhitzen in Acetanhydrid auf 100° unter Bildung von höherschmelzender 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure und etwas 2-Nitro-3.4-dimethoxy-zimtsäure; der Anteil der letztgenannten Säure steigt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.

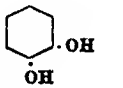
**2.5-Dibenzoyloxy-phenylessigsäure, Dibenzoylhomogentisinsäure**  $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*H.* 408). *B.* Bei der Ozonspaltung von 2-Allylhydrochinon-dibenzoat in Eisessig bei ca. 80° (HAHN, STENNER, *H.* 181, 97). — *F.*: 180—181°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther und Benzol (vgl. dagegen *H.* 408). Löslich in Ammoniak und Sodalösung, in Natronlauge unter Braunfärbung.

**Dibenzoylhomogentisinsäure-methylester**  $C_{22}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dibenzoylhomogentisinsäure in Methanol unter Kühlung (HAHN, STENNER, *H.* 181, 99). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 125°. — Wird durch alkoh. Lauge schnell verseift.

**Homogentisinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*H.* 408). *B.* Beim Kochen von Dibenzoylhomogentisinsäure mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure (HAHN, STENNER, *H.* 181, 100). — *F.*: 119—120°.

**Dibenzoylhomogentisinsäure-äthylester**  $C_{24}H_{20}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Dibenzoylhomogentisinsäure (HAHN, STENNER, *H.* 181, 99). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). *F.*: 130—131°. — Wird durch alkoh. Lauge schnell verseift.

**3. 3.4-Dioxy-phenylessigsäure, Homoprotocatechusäure**  $C_8H_8O_4$ ,  s. nebenstehende Formel.

**3-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, Homoisovanillinsäure**  $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation des Natriumsalzes der 3-Oxy-4-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd (SPÄTH, LANG, *M.* 42, 280). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 122,5—124,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser, schwerer in kaltem Benzol. 

**3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure, Homoveratrumäure**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*H.* 409; E I 197). *B.* Aus Homovanillinsäure beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MANNICH, WALTHER, *Ar.* 1927, 7). — *Darst.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge unterhalb 15° (SNYDER, BUCK, IDE, *Org. Synth.* 15 [1935], 32, 34; Coll. Vol. II [1943], 333). — *F.* (wasserfrei): 98° (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* 125, 1693; SN., B., I.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: KITASATO, *Acta phytoch.* 3, 238; *C.* 1927 II, 1965. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung 6-Nitro-homoveratrumäure (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 662).

<sup>1)</sup> Vgl. dazu aus neuerer Literatur z. B. NEUBERGER, RIMINGTON, WILSON, *Biochem. J.* 41 [1947], 436; LEAF, NEUBERGER, *Biochem. J.* 43 [1946], 607.

**3-Methoxy-4-acetoxy-phenyliessigsäure, Acetylhomovanillinssäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 409; E I 198). Liefert beim Nitrieren Acetyl-2-nitro-homovanillinssäure und Acetyl-6(?)nitro-homovanillinssäure (KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 2; C. 1925 II, 1764).

**4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-phenyliessigsäure, Carbäthoxy-homoisovanillinssäure**  $C_{12}H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Natriumsalz der 4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-phenylbrenztraubensäure beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd (SPÄTH, LANG, *M.* 42, 280). Beim Schütteln von Homoisovanillinssäure mit Chlorameisensäure-äthylester in verd. Natronlauge (Sp., L., *M.* 42, 281). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 112—113°.

**3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-phenyliessigsäure, Carbäthoxy-homovanillinssäure**  $C_{12}H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Homovanillinssäure (E I 197) und Chlorameisensäure-äthylester in alkal. Lösung (KITASATO, *Acta phytoch.* 3, 218; C. 1927 II, 1964). Durch Umsetzung von 4-Oxy-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Chlorameisensäure-äthylester in verd. Natronlauge und nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (KITASATO, *Acta phytoch.* 3, 217; C. 1927 II, 1964). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138—139°.

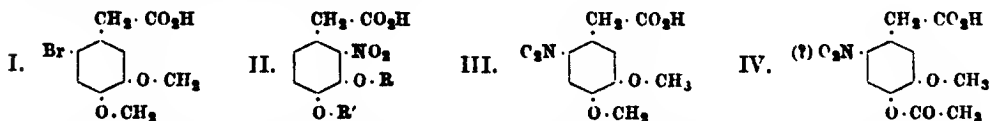
**3,4-Dimethoxy-phenacetylchlorid, Homoveratroylchlorid**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$  (H 409). B. Beim Erwärmen von Homoveratrumsäure mit 2 Tln. Thionylchlorid (MANNICH, WALTHER, *Ar.* 1927, 7; M., FALBER, *Ar.* 1929, 606) oder mit 1 Tl. Thionylchlorid in Chloroform (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* 125, 1694). — Kp<sub>10</sub>: 170° (ohne Zersetzung; vgl. H 409).

**3,4-Dimethoxy-phenylacetonitril, 3,4-Dimethoxy-benzicyanid, Homoveratrumsäure-nitril**  $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CN$  (E I 198). B. Aus Veratrylchlorid (E I 6, 432) und Kaliumcyanid (PIUTTI, MAZZA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3] 81 [1925], 153; C. 1926 II, 1036). Beim Erhitzen von 3,4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim auf 155° (PFEIFFER, QUEHL, TAPPEMANN, *B.* 63 [1930], 1303). — Nadeln (aus Methanol). F: 48—51°, gelegentlich auch 64—65° (Pr., Qu., T.). Kp<sub>15</sub>: 232—235° (Pl., M.). — Gibt bei der Kondensation mit Phloroglucin-trimethyläther in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und kurzem Kochen der mit Ammoniak neutralisierten wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts [2,4,6-Trimethoxyphenyl]-[3,4-dimethoxy-benzyl]-keton (FREUDENBERG, CARRARA, COHN, *A.* 446, 91; CA., COHN, *G.* 56, 145).

**6-Brom-3,4-dimethoxy-phenyliessigsäure, 6-Brom-homoveratrumsäure**  $C_{10}H_{11}O_4Br$ , Formel I (E I 198). Zur Bildung aus Homoveratrumsäure durch Bromierung in Eisessig vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 127, 1451. — F (wasserfrei): 115° (H., P.), 113° (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4, 167; C. 1929 II, 1927).

**2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyliessigsäure, 2-Nitro-homoveratrumsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N$ , Formel II (R und R' = CH<sub>3</sub>) (E I 198). Liefert beim Erhitzen mit Eisen(II)-sulfat in verd. Ammoniak auf dem Wasserbad 2-Amino-3,4-dimethoxy-phenyliessigsäure, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 6,7-Dimethoxy-oxindol (Syst. Nr. 3240) (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 2934).

**2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-phenyliessigsäure, Acetyl-2-nitro-homovanillinssäure**  $C_{11}H_{11}O_5N$ , Formel II (R = CH<sub>3</sub>, R' = CO·CH<sub>3</sub>). B. Neben Acetyl-6(?)nitro-homovanillinssäure durch Nitrierung von Acetylhomovanillinssäure (KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 2; C. 1925 II, 1764). — F: 195°. — Liefert durch aufeinanderfolgende Verseifung, Methylierung und Oxydation 2-Nitro-veratrumsäure.



**2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenacetylchlorid, 2-Nitro-homoveratroylchlorid**  $C_{10}H_{10}O_5NCl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus 2-Nitro-homoveratrumsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (SPÄTH, HBOMATKA, *B.* 62, 328) oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel (Sp., Hr., *B.* 61, 1337, 1694) oder in Chloroform auf dem Wasserbad (GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1928, 1134). — F: 56° (Sp., Hr., *B.* 61, 1695).

**2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylacetamid, 2-Nitro-homoveratrumsäure-amid**  $C_{10}H_{13}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Neben 2-Nitro-homoveratrumsäure-nitril beim Behandeln von 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser (GULLAND, VERDEN, *Soc.* 1929, 1792, 1803). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—153°. Schwer löslich in Benzol, Ligroin und verd. Essigsäure. — Wird durch siedende Natronlauge zu 2-Nitro-homoveratrumsäure verseift.

2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylacetonitril, 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzicyanid, 2-Nitro-homoveratrumsäure-nitril  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$  (E I 198). B. Beim Erhitzen von 2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim auf 150–160° (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323). — F: 66° (A., PSCH.). — Einw. von Isochinolinjodmethylat in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung: GULLAND, VERDEN, Soc. 1929, 1795; vgl. A., PSCH.

6-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylessigsäure, 6-Nitro-homoveratrumsäure  $C_{10}H_{10}O_6N$ , Formel III auf S. 269. B. Beim Behandeln von Homoveratrumsäure mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung mit Eis (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, Soc. 1929, 662). Durch Oxydation von 6-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in kalter verdünnter Natronlauge (OXFORD, RAPEL, Soc. 1927, 419; C., G., H.). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 206–207° (C., G., H.). Sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, schwer in Eisessig und Essigester (C., G., H.; vgl. O., R.).

6(?)-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-6(?)-nitro-homovanillinsäure  $C_{11}H_{11}O_7N$ , Formel IV auf S. 269. B. s. im Artikel 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure, S. 269. — F: 125° (KONDO, J. pharm. Soc. Japan 1925, Nr. 519, S. 2; C. 1925 II, 1764).

3,4-Dimethoxy-phenylthioessigsäure-dimethylamid  $C_{11}H_{11}O_2NS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 3,4-Dimethoxy-acetophenon mit etwas überschüssigem Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140–150° (KINDLER, Ar. 1927, 407, 408). — F: 118°.

4. 3,5-Dioxy-phenylessigsäure  $C_8H_8O_4$ , Formel V.

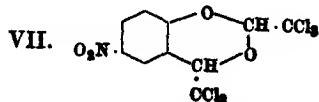
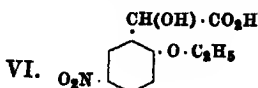
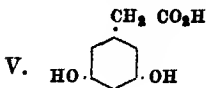
3,5-Dimethoxy-phenylessigsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 3,5-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung (MAUTHNER, J. pr. [2] 110, 123). — Nadeln (aus Wasser). F: 99–100°. Leicht löslich in Benzol und heißem Wasser.

5. 2- $\alpha$ -Dioxy-phenylessigsäure, 2-Oxy-phenylglykolsäure, 2-Oxy-mandelsäure  $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

2- $\alpha$ -Diacetoxy-phenylessigsäure, Diacetyl-[2-oxy-di-mandelsäure]  $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Oxy-di-mandelsäure und Acetylchlorid (ROSENMUND, SCHINDLER, Ar. 1928, 282). — F: 68°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin 2-Oxy-phenylessigsäure.

2-Oxy-di-mandelsäure-nitril, Salicylaldehyd-cyanhydrin  $C_8H_8O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln der Natriumdisulfit-Verbindung des Salicylaldehyds mit Natriumcyanid in wäbr. Lösung bei 0–5° (LADENBURG, FOLKERS, MAJOR, Am. Soc. 58 [1936], 1293). Gleichgewicht der Bildung aus Salicylaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, Soc. 1928, 2546. — Viscose Flüssigkeit. Sehr unbeständig; zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum (LAD., F., MAJ.). — Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säuren 2'-Oxy-benzoin  $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (ASAHINA, TERASAKA, J. pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 494, S. 20; japan. Teil, S. 219; Chem. Abstr. 1923, 3028; vgl. WEISSGERBER, Mitarb., A. 478 [1930], 127 Ann. 6).

2-Methoxy-di-mandelsäure-nitril, 2-Methoxy-benzaldehyd-cyanhydrin  $C_9H_8O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 410; E I 199). Zur Bildung aus der Disulfit-Verbindung des 2-Methoxy-benzaldehyds und Kaliumcyanid in wäbr. Lösung vgl. a. LINDEMANN, SCHULTHEIS, A. 464, 247 Ann. 2. Gleichgewicht der Bildung aus 2-Methoxy-benzaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, Soc. 1928, 2546.



5-Nitro- $\alpha$ -oxy-2-äthoxy-phenylessigsäure, 5-Nitro-2-äthoxy-phenylglykolsäure, 5-Nitro-2-äthoxy-di-mandelsäure  $C_{10}H_{11}O_6N$ , Formel VI. B. Beim Behandeln von 6-Nitro-2,4-bis-trichlormethyl-1,3-benzodioxin (Formel VII; Syst. Nr. 2672) oder 6-Nitro-2,4-bis-dichlormethyl-1,3-benzodioxin mit alkoh. Kalilauge (CHATTAWAY, Soc. 1926, 2723; CH., MORRIS, Soc. 1928, 3244). — Tafeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138° (CH.). Leicht löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol mit gelber Farbe (CH.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Nitro-2-äthoxy-benzoesäure (CH.). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60–70° in 5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyd und Ameisensäure (CH.). — Das Ammoniumsalz und die Alkalisalze sind gelb (CH.). — Silbersalz  $AgC_{10}H_{11}O_6N$ . Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser (CH.).

**5-Nitro-2-äthoxy- $\alpha$ -acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-5-nitro-2-äthoxy-dl-mandelsäure**  $C_{12}H_{13}O_7N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-2-äthoxy-dl-mandelsäure mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, *Soc.* 1926, 2724). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 147,2°. Leicht löslich in siedendem Chloroform, schwer in Petroläther.

**6. 3- $\alpha$ -Dioxy-phenylessigsäure, 3-Oxy-phenylglykolsäure, 3-Oxy-mandelsäure**  $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**3-Oxy-dl-mandelsäure-nitril, 3-Oxy-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . *B.* Bei der Umsetzung von 3-Oxy-benzaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Calciumoxyd bei 20° (BUCK, *Am. Soc.* 55 [1933], 3388). Gleichgewicht der Bildung aus 3-Oxy-benzaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. — Prismen (aus Äther + Benzol). F: 110° (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (B.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (B.).

**3-Methoxy-dl-mandelsäure-nitril, 3-Methoxy-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Bildung aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

**7. 4- $\alpha$ -Dioxy-phenylessigsäure, 4-Oxy-phenylglykolsäure, 4-Oxy-mandelsäure**  $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**$\alpha$ -Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, 4-Methoxy-dl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 410; E I 199). *B.* Neben viel Anisaldehyd beim Behandeln von Trichlor-methyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol mit verd. Alkalien (HÉBERT, *Bl.* [4] 27, 52). — F: 108°.

**4-Methoxy- $\alpha$ -acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-4-methoxy-dl-mandelsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Methoxy-dl-mandelsäure und Acetylchlorid (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 282). — Krystalle (aus Chloroform). F: 80—81°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Cumol oder Tetralin 4-Methoxy-phenylessigsäure.

**4-Methoxy-dl-mandelsäure-amid**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 411). Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther [4-Methoxy-phenyl]-propionyl-carbinol (MCKENZIE, Mitarb., *Bl.* [4] 45, 417; LÉVY, WEILL, *C. r.* 185, 136); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (McK., Mitarb.).

**4-Methoxy-dl-mandelsäure-[4-nitro-benzyliden]amid, N-[4-Nitro-benzyliden]-4-methoxy-dl-mandelsäure-amid**  $C_{17}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Beim Sättigen einer Lösung äquimolekularer Mengen Anisaldehyd-cyanhydrin und 4-Nitro-benzaldehyd in Chloroform mit Chlorwasserstoff (MINOVICI, NENITZESCU, ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* 10, 149; *C.* 1929 I, 2187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

**4-Oxy-dl-mandelsäure-nitril, 4-Oxy-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_8H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . *B.* Bei der Umsetzung von 4-Oxy-benzaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Calciumoxyd bei 50° (BUCK, *Am. Soc.* 55 [1933], 3388). Gleichgewicht der Bildung aus 4-Oxy-benzaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. Beim Behandeln der Natriumdisulfid-Verbindung des 4-Oxy-benzaldehyds mit Alkalicyanid in wäbr. Lösung bei 0° (B.; LADENBURG, FOLKERS, MAJOR, *Am. Soc.* 58 [1936], 1294). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 99—102° (LAD., F., MAJ.), 98° (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgrüner Farbe (B.). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung (B.).

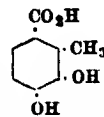
**4-Methoxy-dl-mandelsäure-nitril, Anisaldehyd-cyanhydrin**  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (H 411; E I 200). *B.* Gleichgewicht der Bildung aus 4-Methoxy-benzaldehyd und Cyanwasserstoff in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546. Entsteht ferner beim Schütteln von Anisil mit Natriumcyanid + Ammoniumchlorid in verd. Alkohol unter Zusatz von Äther (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 492). — Analog der Einw. von Anisaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff in absol. Äther (vgl. H 411) verlaufen auch die Reaktionen mit anderen aromatischen Aldehyden mit Ausnahme der Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd in Chloroform, die zur Bildung von N-[4-Nitro-benzyliden]-4-methoxy-dl-mandelsäure-amid (s. o.) führt (MINOVICI, NENITZESCU, ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* 10 149; *C.* 1929 I, 2187). Liefert beim Kochen mit p-Anisidin in Benzol Anisyliden-p-anisidin (Syst. Nr. 1846); in Alkohol entsteht daneben noch  $\alpha$ -[4-Methoxy-anilino]-4-methoxy-phenylacetonitril (Syst. Nr. 1911) (COGHILL, *Am. Soc.* 47, 218). Gibt bei der Umsetzung mit

Phenylmagnesiumbromid in Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säuren 4'-Methoxy-benzoin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (ASAHINA, TERASAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 494, S. 20; japan. Teil, S. 219; *C.* 1923 III, 434; *Chem. Abstr.* 1923, 3028; vgl. WEISSBERGER, *Mitarb.*, A. 478 [1930], 127 Anm. 6; MCKENZIE, LUIS, *B.* 65 [1932], 797).

O-Benzoyl-4-methoxy-dl-mandelsäure-nitril  $C_{10}H_{10}O_3N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 411; E I 200). Liefert bei rascher Umsetzung mit Benzaldehyd in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in kaltem Alkohol 4-Methoxy-benzoin-benzoat  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ ; bei allmählichem Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol Natriumäthylat zu einer Lösung von O-Benzoyl-4-methoxy-dl-mandelsäure-nitril und Benzaldehyd in Alkohol wurde in einigen Fällen etwas Benzoin-benzoat erhalten (GREENE, *Soc.* 1926, 333; vgl. G., ROBINSON, *Soc.* 121, 2180).

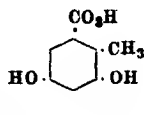
8. **3,4-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 3,4-Dioxy-o-toluylsäure, 2-Methyl-protocatechusäure**  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel.

3,4-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure, 2-Methyl-veratrumsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (E I 200). *B.* Beim Behandeln von 3,4-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Natriumhypojodit-Lösung (v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 1925, 574, 591, 592). Beim Erwärmen von 3,4-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung (v. B., *Ar.* 1925, 576, 596). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 183°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig.



9. **3,5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 3,5-Dioxy-o-toluylsäure**

$C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 412). Zur Bildung aus 2-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3,5) durch Kalischmelze vgl. a. MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* 4, 537; *C.* 1928 I, 2086. — *F.*: 237—239°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 125—130° 2,4-Dioxy-1-methyl-anthracinon.



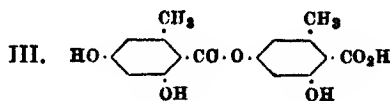
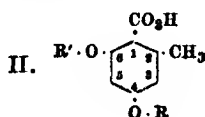
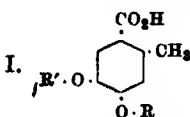
3,5-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3,5-Dioxy-o-toluylsäure und Dimethylsulfat (MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* 4, 537; *C.* 1928 I, 2086). — Nadeln. *F.*: 160°.

3,5-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *Kp.*: 289—291° (MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* 4, 537; *C.* 1928 I, 2086). — Liefert beim Behandeln mit Chloralhydrat und 90%iger Schwefelsäure 4,6-Dimethoxy-7-methyl-3-trichlormethyl-phthalid (Syst. Nr. 2531).

10. **4,5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4,5-Dioxy-o-toluylsäure**  $C_8H_8O_4$ , Formel I (R und R' = H).

4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzoesäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel I (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-acetophenon mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad, neben 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, *Ar.* 1925, 603, 604, 605). Aus 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge (v. B., S., *Ar.* 1925, 603, 605). — Nadeln (aus 30%iger Essigsäure). *F.*: 180—183°. — Gibt beim Kochen mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung 4-Methoxy-5-äthoxy-phthalsäure. — Bariumsalz. Leicht löslich.

Methylester  $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzoesäure durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Methyljodid (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, *Ar.* 1925, 605). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 64—65°.



11. **4,6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4,6-Dioxy-o-toluylsäure, Orsellinsäure**  $C_8H_8O_4$ , Formel II (R und R' = H) (H 412; E I 201). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Orsellinsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (S. 274) mit 10%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (SONN, *B.* 61, 927). — Liefert bei der Einw. von Diazomethan in Äther Orsellinsäure-methylester (H 414) und Everninsäure-methylester (S. 273) (SPÄTH, JESCHKE, *B.* 57, 473, 474; vgl. HERZIG, WENZEL, KURZWEL, *M.* 24 [1903], 896; FISCHER, HOECH, *A.* 291 [1912], 367).

**6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, Orsellinsäure-4-methyläther, Everninsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel II ( $R = CH_3$ ;  $R' = H$ ) (H 413; E I 201). Als Everninsäure ist wahrscheinlich auch die von HESSE (*J. pr.* [2] 62 [1900], 442; 63 [1901], 536) beschriebene Thamnolinsäure aufzufassen (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1198). — V. Everninsäure findet sich nach WALBAUM, ROSENTHAL (*B.* 57, 773) in der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. (vgl. dagegen PFAU, *B.* 57, 469; WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 57, 1121). — B. Durch Verseifung des Methylesters (vgl. H 413; E I 201) mit siedender ca. 5%iger Kalilauge (W., FL., *B.* 56, 2562). Entsteht auch aus Thamnolsäure (Syst. Nr. 1454) beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre oder beim Erhitzen mit Kaliumdicarbonat und wenig Wasser im Rohr auf 90—95° (A., I., *B.* 62, 1197, 1201, 1202; vgl. A., HIRAIWA, *B.* 69 [1936], 331). — Nadeln (aus Petroläther) vom Schmelzpunkt 171—172° (A., I.). Über Schmelzpunktangaben von aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisierten Präparaten vgl. WE., FL., *B.* 56, 2562; SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 473; A., I. Sublimierbar (Pf.). Leicht löslich in verd. Sodälösung (WE., FL., *B.* 56, 2562). — Gibt beim Kochen mit Alkalilauge und Chloroform eine rote, grün fluoreszierende Lösung (A., I.).

**4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzoesäure, Orsellinsäure-6-methyläther, Isoeverninsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel II ( $R = H$ ;  $R' = CH_3$ ) (E I 201). B. Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von Umbilicarsäure (S. 274) mit Barytwasser (HESSE, *J. pr.* [2] 63 [1901], 547; vgl. KOLLER, PFEDFER, *M.* 62 [1933], 242). — F: 183° (Zers.) (K., Pf.).

**4,6-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure, Orsellinsäure-dimethyläther**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel II ( $R$  und  $R' = CH_3$ ) (H 414). B. Durch Oxydation von 4,6-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd mit Kaliumpermanganat (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2200). — Prismen (aus 20%iger Essigsäure). F: 143—144° (Zers.) (R., R.). — Bleibt bei mehrtägigem Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung unverändert (WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 57, 1122).

**6-Methoxy-4-carbomethoxyoxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Methyl-4-carbomethoxy-orsellinsäure, Carbomethoxy-isoeverninsäure**  $C_{11}H_{12}O_6$ , Formel II ( $R = CO_2 \cdot CH_3$ ;  $R' = CH_3$ ) (E I 201). B. Bei der Oxydation von 6-Methoxy-4-carbomethoxyoxy-2-methyl-benzaldehyd mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Magnesiumsulfat in wäbr. Aceton bei 45° (HIRS, *Soc.* 1927, 2495). — F: 144°.

**6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Everninsäure-methylester, Sparassol**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 414; E I 202). V. In Reinkulturen des Pilzes *Sparassis ramosa* Schäff. (FALCK, *B.* 56, 2555; vgl. WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 56, 2556; 57, 1121; PFAU, *B.* 57, 468; SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 471). — B. Aus Everninsäure durch Einw. von Dimethylsulfat in 18%iger Natronlauge (PFAU, *B.* 57, 470) oder von Diazomethan in Äther (WE., FL., *B.* 56, 2562). Neben Orsellinsäuremethylester beim Behandeln von Orsellinsäure mit Diazomethan in Äther (SP., J., *B.* 57, 473). Aus 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-methylester-(3) beim Erhitzen im Vakuum oder unter Atmosphärendruck (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 947). Durch längeres Erhitzen von Thamnolsäure (Syst. Nr. 1454) mit Methanol im Rohr auf 150° (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1203). — Darst. Durch Extraktion der getrockneten und zerkleinerten Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. mit siedendem Methanol (PFAU, *B.* 57, 469). — Nadeln von anisartigem oder pilzartigem Geruch (aus Alkohol oder Petroläther). F: 67—68° (FALCK; WE., FL., *B.* 56, 2559; SP., J.). Sublimiert unter 13 mm bei 80—85° (Ko., KR.). Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, löslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform, Äther und Aceton (WE., FL., *B.* 56, 2559; PFAU). Unlöslich in Sodälösung, leicht löslich in verd. Alkalilauge (WE., FL., *B.* 56, 2560; PFAU). Mit Wasserdampf flüchtig (FALCK; PFAU; SP., J.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei Zimmertemperatur Nitroeverninsäure-methylester (S. 275), in warmem Acetanhydrid Dinitroeverninsäure-methylester (S. 275) (WE., FL., *B.* 56, 2560). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf etwas mehr als 100° entsteht Orcin (WE., FL., *B.* 56, 2563). — Gibt mit Alkalilauge und Chloroform eine rote, grün fluoreszierende Lösung (PFAU). — Kaliumsalz. Kristalle (WE., FL., *B.* 56, 2560).

**4,6-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von Everninsäure-methylester mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge (WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 56, 2561) oder mit Diazomethan in Äther (SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 473). — Doppelbrechende Tafeln (aus Ligroin). F: 42—43,5° (W., F.).

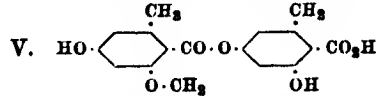
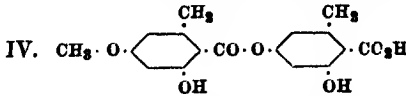
**4-Methoxy-6-acetoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Acetyleverninsäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Everninsäure-methylester beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (PFAU, *B.* 57, 470) oder im Rohr auf 100° (WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 56, 2561), bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (W., F.) oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf 100° (SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 473). — Doppelbrechende Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 63—64° (W., F.; SP., J.), 62—63° (PFAU). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge Everninsäure-methylester (W., F.).

**4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Orsellinsäure-äthylester**  $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 414). *B.* Beim Schütteln von 3.5-Dibrom-orzellinsäure-äthylester (S. 275) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 2n-Natronlauge (SONN, *B.* 61, 926). — *F.*: 132°. — Wird durch 10%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur allmählich verseift.

**6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Everninsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 414; E I 202). *B.* Beim Sätten einer alkoh. Lösung von Everninsäure mit Chlorwasserstoff (PFAU, *B.* 57, 470). Durch Extraktion der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. mit Alkohol (WALBAUM, ROSENTHAL, *B.* 57, 773; vgl. WEDEKIND, FLEISCHER, *B.* 57, 1122). — *F.*: 76° (WA., R.), 73—74° (PF.).

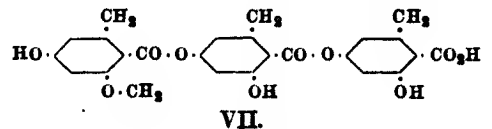
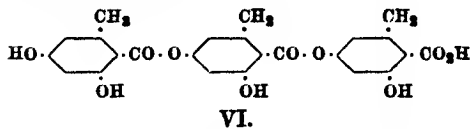
**4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], p-Diorsellinsäure, Lecanorsäure**  $C_{16}H_{14}O_7$ , Formel III auf S. 272 (H 415; E I 203). Zum Vorkommen in japanischen *Parmelia*-Arten vgl. ASAHINA, Mitarb., *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 48; *C.* 1926 II, 2729.

**6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Evernsäure**  $C_{17}H_{16}O_7$ , Formel IV (H 416; E I 203). Als Evernsäure ist wahrscheinlich auch die von ZOFF (*A.* 352 [1907], 25) beschriebene Ramalinellsäure aufzufassen (ASAHINA, FUJIKAWA, *B.* 65 [1932], 580). — *V.* Evernsäure findet sich in einer *Usnea spec.* (A., Mitarb., *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 48; *C.* 1926 II, 2729; A., TUKAMOTO, *B.* 66 [1933], 1262.)



**4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Isoevernsäure, Umbilicarsäure**  $C_{17}H_{16}O_7$ , Formel V. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, YOSIOKA, *B.* 70 [1937], 201. — *B.* Bei kurzem Kochen von Umbilicarsäure (s. u.) mit Barytwasser (HESSE, *J. pr.* [2] 63 [1901], 547). — Nadeln (aus Essigsäure), Blättchen (aus wäsr. Aceton). *F.*: 180° (ZERS.) (H.), 170—171° (A., Y.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig (H.). — Färbt sich mit Eisenchlorid in Alkohol violett (H.). Gibt mit Chlorkalk-Lösung keine Färbung (H.). — Kaliumsalz. Löslich in Wasser (H.).

**6-Oxy-4-[4.6-dioxy-2-methyl-benzoyloxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], p-Triorsellinsäure, Gyrophorsäure**  $C_{22}H_{20}O_{10}$ , Formel VI (H 417; E I 204). Zur Konstitution vgl. noch ASAHINA, WATANABE, *B.* 63 [1930], 3044; KOLLER, *M.* 61 [1932], 147; CANTER, ROBERTSON, WATERS, *Soc.* 1933, 493; A., YOSIOKA, *B.* 70 [1937], 200. — Enthält lufttrocken 1 Mol  $H_2O$ ; gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 100° ab (A., KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 1; *C.* 1925 II, 1765). Zersetzt sich bei 220° (A., W.; A., Y.), im evakuierten Rohr bei 230° (KO.). — Gibt mit Chlorkalk eine rote Färbung (A., KV.).

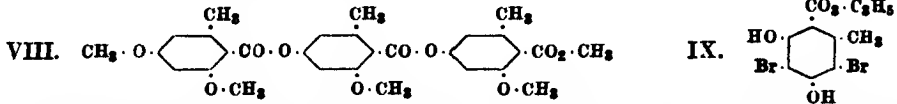


**6-Oxy-4-[4-oxy-6-methoxy-2-methyl-benzoyloxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Gyrophorsäure-monomethyläther, Umbilicarsäure, Gyrophorin**  $C_{22}H_{22}O_{10}$ , Formel VII. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, WATANABE, *B.* 63 [1930], 3045; KOLLER, PFEIFFER, *M.* 62 [1933], 244, 364; A., YOSIOKA, *B.* 70 [1937], 201. — *V.* Findet sich in verschiedenen Flechten der Gattung *Gyrophora*, wie z. B. *Gyrophora polyphylla* L. (*Umbilicaria polyphylla* Fr.) (ZOFF, *A.* 300 [1898], 338; 317 [1901], 139; HESSE, *J. pr.* [2] 58 [1898], 478; 63 [1901], 543), *Gyrophora deusta* L. und *Gyrophora hyperborea* Hoffm. (Z., *A.* 300, 339), *Gyrophora vellea* (L.) Ach. (Z., *A.* 313 [1900], 324; H., *J. pr.* [2] 63, 548), *Gyrophora polyrrhiza* L. (Z., *A.* 340 [1905], 287). — *Darst.* Durch Extraktion der *Gyrophora*-Flechten mit Äther, neben Gyrophorsäure; man trennt durch Kochen mit absol. Alkohol, wobei Umbilicarsäure unverändert bleibt und Gyrophorsäure zersetzt wird (Z., *A.* 300, 338; 317, 140; H., *J. pr.* [2] 63, 544; K., *Pr.*, *M.* 62, 246). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Aceton). *F.*: 189° (ZERS.) (Z., *A.* 313, 324; H., *J. pr.* [2] 63, 549; A., Y., *B.* 70, 202); zersetzt sich im evakuierten Rohr bei 203° (K., *Pr.*, *M.* 62, 241, 247). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther (A., Y.; vgl. Z., *A.* 340, 287; H., *J. pr.* [2] 63, 546). Löslich in Kalilauge (Z., *A.* 300, 338), etwas schwerer in Soda- und Natriumdicarbonat-Lösung (Z., *A.* 340, 287). — Gibt beim Kochen mit



Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Orcin, Methyljodid und Kohlendioxyd (H., *J. pr.* [2] 63, 547). Bei kurzem Kochen mit Barytwasser erhält man Orcin, Umbilicarinsäure (S. 274) und Kohlendioxyd, während bei längerem Kochen mit Barytwasser Orcin, Isoeverninsäure (S. 273) und Kohlendioxyd entstehen (H., *J. pr.* [2] 63, 547; vgl. K., *Pr.*, M. 62, 242). — Färbt sich in alkoh. Lösung mit wenig Eisenchlorid violett (Z., A. 300, 338). Gibt mit Chlorkalk-Lösung keine Färbung (H., *J. pr.* [2] 58, 478; 63, 545; Z., A. 318, 325; 317, 139). — Kaliumsalz  $K_2C_{15}H_{20}O_{10} + 5H_2O$ . Krystallinisch. In Wasser schwer löslich (H., *J. pr.* [2] 63, 546).

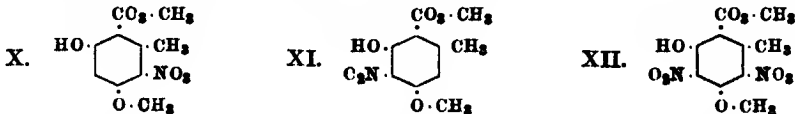
6-Methoxy-4-[4.6-dimethoxy-2-methyl-benzoyloxy]-2-methyl-benzoesäure-[5-methoxy-3-methyl-4-carbomethoxy-phenylester], Gyrophorsäure-tetramethyläther-methylester  $C_{20}H_{20}O_{10}$ , Formel VIII. B. Beim Behandeln von Gyrophorsäure (S. 274) mit Diazomethan in Äther (ASAHINA, KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 1; C. 1925 II, 1765). — Krystalle (aus Methanol). F: 196—197°; schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton; unlöslich in Sodalösung (A., WATANABE, B. 63 [1930], 3045, 3047).



3,5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, 3,5-Dibrom-orsellinsäure-äthylester  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ , Formel IX (H 418). B. Aus 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester und Brom in Eisessig (SONN, B. 61, 926). — Tafeln (aus Alkohol). F: 143—144°. — Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 2*n*-Natronlauge Orsellinsäure-äthylester.

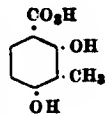
3 (oder 5)-Nitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Nitroeverninsäure-methylester  $C_{10}H_{11}O_5N$ , Formel X oder XI. B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Everninsäure-methylester in Eisessig bei Zimmertemperatur (WEDEKIND, FLEISCHER, B. 56, 2560). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 168—169°. Löslich in verd. Sodalösung mit gelber Farbe.

3,5-Dinitro-6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Dinitroeverninsäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_5N_2$ , Formel XII. B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Everninsäure-methylester in warmem Acetanhydrid (WEDEKIND, FLEISCHER, B. 56, 2560). — Bläb-gelbe Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 150°. Leicht löslich in verd. Sodalösung mit gelber Farbe.

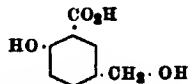


4.6-Dioxy-2-methyl-benzylmnothlophenyläther  $C_{14}H_{13}O_2NS = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_5$ . — Hydrochlorid  $C_{14}H_{13}O_2NS + HCl$ . B. Aus Phenylrhodanid und Orcin in äther. Salzsäure in Gegenwart von Zinkchlorid unter Eiskühlung (BOESCHE, NIEMANN, B. 62, 1744). Nadeln (aus salzsäurehaltigem Methanol). F: 220°.

12. 2,4-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 2,4-Dioxy-*m*-toluylsäure  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 419). B. Durch Einw. von Kohlendioxyd oder Dicarbonat auf 2,6-Dioxy-toluol (BAYER & Co., D.R.P. 423093; C. 1926 I, 1891; *Frdl.* 15, 449). — F: 206—207° (Zers.) (B. & Co.). — Färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett (B. & Co.). — Verwendung zur Herstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Pyron-Reihe: B. & Co.; I. G. Farbenind., D.R.P. 430832, 472136; C. 1926 II, 1204; 1929 I, 2705; *Frdl.* 15, 450; 16, 835.



13. 6-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure, 6,3<sup>1</sup>-Dioxy-*m*-toluylsäure, 5-Oxymethyl-salicylsäure  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel.

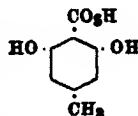


6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure-methylester, 5-Methoxymethyl-salicylsäure-methylester  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (vgl. H 421). B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 5-Chlormethyl-salicylsäure-methylester mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUER, BÜHLER, *Ar.* 1924, 134). — Nadeln (aus Methanol). F: 118°<sup>1</sup>). Leicht löslich in Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol.

<sup>1</sup>) Vgl. die abweichende Angabe im Hauptwerk sowie den Artikel 6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure (H 420).

**6-Methoxy-3-oxymethyl-benzonitril, 4-Methoxy-3-cyan-benzylalkohol**  $C_8H_9O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 3-Amino-4-methoxy-benzylalkohol mit heißer Kupfer(I)-cyanid-Lösung (FISHMAN, *Am. Soc.* 42, 2302). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**14. 2,6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 2,6-Dioxy-p-toluylsäure, Paraorsellinsäure**  $C_8H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 422; EI 205). *B.* Beim Erhitzen von Orcin mit festem Kaliumdicarbonat im Rohr auf 130° (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1204), mit Kaliumdicarbonat und Glycerin in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 115—120° (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2199) oder mit ca. 1 Mol Natronlauge in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 120—130° unter 6—8 Atm. Druck (PFAU, *Helv.* 9, 667). Aus Paraorsellinaldehyd durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Aceton, Oxydation des Reaktionsprodukts mit Kaliumpermanganat in wäsr. Aceton und nachfolgende Verseifung mit warmer 3%iger Natronlauge (Pr., *Helv.* 9, 666). — *F:* 179—180° (Zers.; Maquenneacher Block) (Pr.), 171—172° (Zersetzung gegen 176°) (A., I.). Gibt mit Eisenchlorid in konzentrierter alkoholischer Lösung eine schwarzgrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Alkohol in Graugrün übergeht; in konzentrierter wäbriger Lösung entsteht eine dunkelviolette Färbung, die mit Wasser kornblumenblau wird (vgl. H 422) (Pr.). — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Brom in kaltem Äther 2,4-Dibrom-3,5-dioxy-toluol (WAGENHOFER, *M.* 45, 225).



**2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-benzoesäure, Paraorsellinsäure-monomethyläther**  $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 423). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Thamnolsäure (Syst. Nr. 1454) mit Eisessig im Rohr auf 150° (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1203). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 171—172° (A., I.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (A., I.). Die alkoh. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid rotviolett gefärbt (A., I.). — Liefert beim Erhitzen Orcin-monomethyläther (A., I.).

**2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure, Paraorsellinsäure-dimethyläther**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (H 423). *F:* 180—182° (Zers.) (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2199).

**2,6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, Paraorsellinsäure-methylester**  $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 423). *B.* Aus Paraorsellinsäure durch Behandeln mit Dimethylsulfat in 10%iger Sodalösung zuerst bei 30—35°, dann auf dem Wasserbad (PFAU, *Helv.* 9, 667; ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1204) oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Methyljodid in siedendem Benzol (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2199). — Nadeln von anisartigem Geruch (aus Methanol). *F:* 97° (Pr.), 93—94° (R., R.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (Pr.). Gibt mit Eisenchlorid dieselben Färbungen wie die freie Säure (Pr.).

**2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 423). *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Paraorsellinsäure, neben 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester (SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 474). — *F:* 96—97° (Sp., J.), 95° (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1204).

**2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 423). *B.* Aus Paraorsellinsäure durch längere Einw. von überschüssigem Diazomethan (SPÄTH, JESCHKI, *B.* 57, 474) oder von Dimethylsulfat in ca. 40%iger Kalilauge oder in Natronlauge (WAGENHOFER, *M.* 45, 227; ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2199). — Blättchen (aus Alkohol). *F:* 87° (W.), 86° (R., R.), 84—85° (Sp., J.). Löslich in Alkohol und Eisessig (W.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Äther 3,5-Dibrom-2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester (W.). Beim Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,4) und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung bildet sich 3-Nitro-2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester (W.).

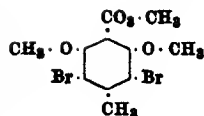
**2,6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, Paraorsellinsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 423). *B.* Aus dem Silbersalz der Paraorsellinsäure durch Kochen mit Äthyljodid in Benzol (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2199). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). *F:* 62°.

**2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoylchlorid**  $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Aus Paraorsellinsäure-dimethyläther und Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei 50° (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2200). — Nadeln (aus Benzol). *F:* 84—85°.

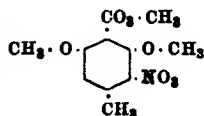
**2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzamid**  $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Leiten von Ammoniak durch eine Lösung von 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoylchlorid in Benzol (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2200). — Nadeln (aus Benzol). *F:* 199°.

**2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzonitril**  $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzamid mit Thionylchlorid (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2201). — Prismen (aus Benzol + Petroläther oder aus 60%igem Alkohol). *F:* 138—139°.

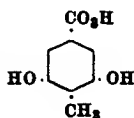
**3,5-Dibrom-2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{13}O_6Br_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester in Äther (WAGENHOFER, *M.* 45, 224, 228). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in heißer Sodalösung, schwer in heißem Ammoniak. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-toluol.



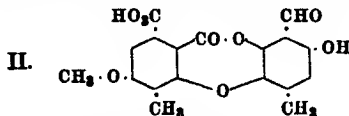
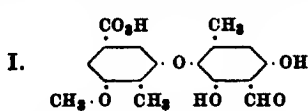
**3-Nitro-2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{13}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 2,6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester in ein Gemisch von Salpetersäure (D: 1,4) und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (WAGENHOFER, *M.* 45, 226). — Braunrote Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 84°.



15. **3,5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 3,5-Dioxy-p-toluylsäure**  $C_9H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel. Die H 423 und von MITTER, GUPTA (*J. indian Chem. Soc.* 5, 27; C. 1928 I, 2399) als 3,5-Dioxy-p-toluylsäure beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 175—176° besitzt wohl nicht diese Konstitution; nach ASAHINA, ASANO (*B.* 66 [1933], 687) und CHARLESWORTH, ROBINSON (*Soc.* 1924, 1531) schmilzt 3,5-Dioxy-p-toluylsäure bei 262° bzw. 260°.



**3-Methoxy-5-[4,6-dioxy-2-methyl-5-formyl-phenoxy]-4-methyl-benzoesäure, 4',6'-Dioxy-3-methoxy-2,2'-dimethyl-5'-formyl-diphenyläther-carbonsäure-(5), Parellinsäure**  $C_{17}H_{16}O_7$ , Formel I. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, HAYASHI, *B.* 66 [1933], 1024. — *B.* Beim Kochen von Parinsäure (Syst. Nr. 1163) mit Barytwasser (HESSE, *J. pr.* [2] 78 [1906], 174; vgl. A., HA., *B.* 66, 1024). Aus Psoromsäure (Parellsäure; Formel II; Syst. Nr. 2903) beim



Kochen mit Lösung von Alkalien, Alkalicarbonaten oder Alkalidcarbonaten oder mit Barytwasser (HESSE, *J. pr.* [2] 58 [1898], 521, 524; ZOFF, *A.* 317 [1901], 115; 338 [1905], 50, 53; A., HA., *B.* 66, 1027). — Tafeln (aus verd. Alkohol oder Äther). Beginnt bei etwa 230° zu sintern und schmilzt bei etwa 240° unter Zersetzung (A., HA., *B.* 66, 1028; vgl. s. Z.; Hx., *J. pr.* [2] 58, 525). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser; mit gelber Farbe löslich in Kalilauge, Sodälösung, Kaliumdicarbonat-Lösung und Ammoniak (Hx., *J. pr.* [2] 58, 525). — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk-Lösung gelb (Hx., *J. pr.* [2] 58, 525). [MATERNE]

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$ .

1.  **$\beta$ -[2,3-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2,3-Dioxy-hydrozimtsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel III auf S. 278.

**$\beta$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 2,3-Dimethoxy-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{14}O_4$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 205). Zur Bildung aus 2,3-Dimethoxy-zimtsäure durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in 20%iger Natronlauge bei 80° vgl. HAWORTH, *Soc.* 1927, 2282. — *F.*: 68° (H.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgendem Behandeln mit Aluminiumchlorid unter Eiskühlung 4,5-Dimethoxy-hydrindon-(1) (RUHEMANN, *B.* 53, 280).

**Methylester**  $C_{13}H_{16}O_4$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 2,3-Dimethoxy-hydrozimtsäure mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 662). —  $Kp_{15}$ : 166—176°.

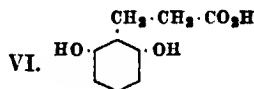
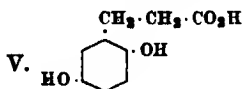
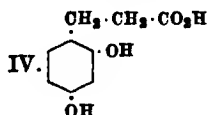
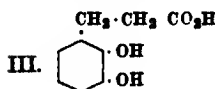
**Amid**  $C_{11}H_{12}O_3N$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2,3-Dimethoxy-hydrozimtsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid in Chloroform und mit wäbr. Ammoniak (HAWORTH, *Soc.* 1927, 2282). In geringerer Menge beim Schütteln von 2,3-Dimethoxy-hydrozimtsäure-methylester mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak (CALLOW, GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1929, 662). — Nadeln (aus Petroläther oder Benzol). *F.*: 99—100° (H.), 98—99° (C., G., H.).  $Kp_{15}$ : 233—235° (C., G., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer in Petroläther (H.).

2.  **$\beta$ -[2,4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2,4-Dioxy-hydrozimtsäure, Hydroumbelladäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel IV auf S. 278 (H 424). *B.* Neben geringen Mengen 2,6-Dioxy-hydrozimtsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung & quimolekularer Mengen

von  $\beta$ -Chlor-propionitril und Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 44, 2325; CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 887, 889). In analoger Weise aus Acrylsäurenitril und Resorcin (L., A., *Am. Soc.* 44, 2326). Als Hauptprodukt neben 2,6-Dioxy-hydrozimtsäure und anderen Verbindungen beim Sättigen einer gut gekühlten ätherischen Lösung von 1 Mol  $\beta$ -Chlor-propionitril und 4 Mol Resorcin oder von 1 Mol  $\beta$ -Carbäthoxyoxy-propionitril und 1 Mol Resorcin mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (CH., ST., *Soc.* 127, 887, 890). — Krystalle (aus Wasser). F: 165° (Zers.) (L., A.; CH., ST.). Schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln (CH., ST.). Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine indigoblau Färbung (CH., ST.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 130° 7-Oxy-3,4-dihydro-cumarin (Syst. Nr. 2510) (CH., ST.; L., A.). Beim Behandeln mit Butylnitrit in Alkohol und anschließend mit konz. Salzsäure bildet sich 6-Nitroso-7-oxy-3,4-dihydro-cumarin (Syst. Nr. 2493) (L., A.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 7-Acetoxy-3,4-dihydro-cumarin (L., A.; CH., ST.).

$\beta$ -[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-4-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben 7-Methoxy-3,4-dihydro-cumarin beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von  $\beta$ -Chlor-propionitril und Resorcinmonomethyläther in Gegenwart von Zinkchlorid unter Kühlung und Behandeln des Niederschlags mit Wasser (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 44, 2327). Beim Kochen von 2-Oxy-4-methoxy-hydrozimtsäure-nitril mit Alkalilauge (L., A., *Am. Soc.* 44, 2328). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—139,5°. — Gibt beim Erhitzen auf 132° 7-Methoxy-3,4-dihydro-cumarin.

$\beta$ -[2,4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 2,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure  $C_{12}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 424). B. Bei wiederholtem Erhitzen von 2,4-Dioxy-hydrozimtsäure mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 44, 2327). — Nadeln (aus Wasser). F: 102,5—103,5° (L., A.), 105° (SLOTTA, HELLER, *B.* 65 [1930], 3040).



$\beta$ -[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-propionitril, 2-Oxy-4-methoxy-hydrozimtsäure-nitril  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von  $\beta$ -Chlor-propionitril und Resorcinmonomethyläther in Gegenwart von Zinkchlorid unter Kühlung und Eindunsten der vom Niederschlag abgetrennten äther. Lösung im Vakuum (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 44, 2328). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126,5—127,5°. Unlöslich in kalter Sodalösung, unverändert löslich in Natronlauge.

3.  $\beta$ -[2,5-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2,5-Dioxy-hydrozimtsäure  $C_8H_8O_4$ , Formel V.

$\beta$ -[2,5-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 2,5-Dimethoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der elektrolytischen Reduktion von 2,5-Dimethoxy-zimtsäure in wäbr. Kalilauge an einer Quecksilber-Kathode (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 411). Beim Erwärmen von 6-Oxy-3,4-dihydro-cumarin mit Natriummethylat-Lösung und 4 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° und nachfolgenden Verseifen mit siedender wäbriger Natronlauge (F., SCH.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65,5°. —  $Be(C_{11}H_{12}O_4)_2 + 3H_2O$ . Blättchen (aus Wasser).

4.  $\beta$ -[2,6-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2,6-Dioxy-hydrozimtsäure  $C_8H_8O_4$ , Formel VI. B. s. im Artikel 2,4-Dioxy-hydrozimtsäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 174° bis 176° (Zers.) (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 891). — Gibt beim Erhitzen auf 190° 5-Oxy-3,4-dihydro-cumarin. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

5.  $\beta$ -[3,4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 3,4-Dioxy-hydrozimtsäure, Hydrokaffeinsäure  $C_8H_8O_4$ , Formel VII auf S. 290 (H 424; E I 205). V. In geringer Menge in den Sporen von *Lycopodium clavatum* L.; Isolierung durch milde Kalischmelze der vorher mit Eisessig extrahierten Sporen oder besser durch wiederholtes Auskochen des Handelsprodukts mit überschüssiger 1 n-Alkalilauge (ZERZSCHE, HUGGLER, *Helv.* 10, 472, 473). — Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Benzol, Toluol und Xylol selbst in der Siedehitze, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

$\beta$ -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure, Hydroferulasäure  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 424; E I 205). Nadeln (aus Benzol + Ligroin 1 : 15). F: 90° (v. KONEK, SZAMÁK, B. 55, 106). Beim Umlösen aus Wasser fällt die Säure meist ölig an. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 140° 6-Oxy-5-methoxy-hydrindon-(1).

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure, Dimethylhydrokaffeesäure  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 424; E I 205). B. Aus Hydrokaffeesäure und Dimethylsulfat in 40%iger Kalilauge (ZERZSCHE, HUGGLER, Helv. 10, 474). Bei gelindem Erwärmen von 3-Oxy-3',4'-dimethoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) mit alkal. Permanganat-Lösung (ASAHINA, ASANO, B. 62, 176). — Liefert beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung Veratrumsäure (Z., H.).

$\beta$ -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-propionsäure, 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure-nitril mit Natronlauge auf 130—140° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 159; C. 1928 I, 1027). Durch Reduktion von 3-Methoxy-4-benzyloxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in 5%iger Natronlauge bei 70—80° (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 162; C. 1928 I, 1027). — Nadeln (aus Xylol). F: 98,5—99,5°.

$\beta$ -[3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-phenyl]-propionsäure, 3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure, Carbäthoxy-hydroferulasäure  $C_{12}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Hydroferulasäure mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 166; C. 1928 I, 1029). — Tafeln (aus Xylol). F: 88—90°.

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 38—39° (korr.) (CHILD, PYMAN, *Soc.* 1929, 2014).  $K_{P_{20}}$ : 194°;  $K_{P_{12}}$ : 174—175°.

$\beta$ -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, 4-Oxy-3-methoxy-hydrozimtsäure-äthylester, Hydroferulasäure-äthylester  $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hydroferulasäure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 17, 693; C. 1928 II, 1325). — Farbloses Öl.  $K_{P_{17}}$ : 192,5—193°. Schmeckt brennend.

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-äthylester  $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 13° (korr.) (CHILD, PYMAN, *Soc.* 1929, 2014).  $K_{P_{20}}$ : 193°.  $D_{25}^{25}$ : 1,1123.

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propionamid, 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-amid  $C_{11}H_{14}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 424). B. Beim Leiten von Ammoniak durch die auf 200—230° erhitzte Säure (BUCK, PERKIN, *Soc.* 125, 1679; KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 162; C. 1928 I, 1028). Bei mehrtägiger Einw. von Ammoniak (D: 0,880) auf 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-äthylester (CHILD, PYMAN, *Soc.* 1929, 2014). Zur Bildung aus Ammoniak und dem durch Thionylchlorid in Chloroform oder Benzol hergestellten Chlorid der 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 1926, 1775; RÄY, *J. indian chem. Soc.* 4, 406; C. 1928 I, 1048. — Krystalle (aus Wasser). F: 121—122° (R.), 121° (B., PE.).

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propionitril, 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-nitril,  $\beta$ -Veratryl-propionitril  $C_{11}H_{14}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure mit Kupferpulver (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 127, 1433). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 46,5°.  $K_{P_{17}}$ : 194—195°. — Liefert beim Behandeln mit Resorcin und Chlorwasserstoff in Äther bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 2,4-Dioxy- $\beta$ -[3,4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon.

$\beta$ -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-propionitril, 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure-nitril  $C_7H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure mit Pyridin auf 130—140° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 158; C. 1928 I, 1027). — Prismen (aus Alkohol). F: 78—79°. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 130—140° 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure. Bei der Einw. von Natrium und Alkohol entstehen  $\gamma$ -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propylamin und geringe Mengen 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure.

$\beta$ -[6-Brom-3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 6-Brom-3,4-dimethoxy-hydrozimtsäure,  $\beta$ -[6-Brom-veratryl]-propionsäure  $C_{11}H_{13}O_4Br$ , Formel VIII auf S. 280 (E I 206). Zur Bildung aus 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure und Brom in Eisessig vgl. a. HAWORTH, KOPFFL, PERKIN, *Soc.* 1927, 550. — Prismen (aus Benzol). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 75° 4-Brom-6,7-dimethoxy-hydrindon-(1); bei Durchführung der Reaktion in größerem Maßstab entsteht gleichzeitig 5,6-Dimethoxy-hydrindon-(1).

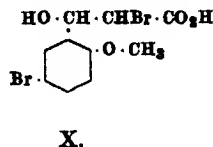
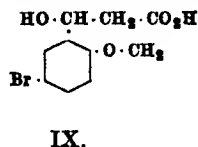
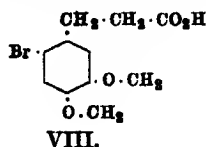
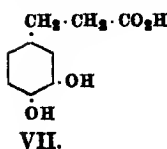
$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-3.4-dimethoxy-hydrozimsäure, Dimethylkaffeesäure-dibromid  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von Dimethylkaffeesäure mit 1 Mol Brom in Chloroform bei diffussem Tageslicht (VAN DUIN, R. 45, 349). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 149° (korr.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder in Essigsäure Dimethylkaffeesäure.

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_4Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 425). F: 110° (korr.) (VAN DUIN, R. 45, 348). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder in Essigsäure Dimethylkaffeesäure-äthylester.

6.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2. $\beta$ -Dioxy-hydrozimsäure,  $\beta$ -Oxy-melilotsäure  $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -Oxy-2-methoxy-hydrozimsäure,  $\beta$ -Oxy-methylmelilotsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf O-Methyl-cumarsäure in siedendem Wasser, Lösen des Reaktionsprodukts in Natronlauge und Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff (BILMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 280). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 88,5°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in wäBr. Lösung 5-Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimsäure. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure O-Methyl-cumarsäure.

$\beta$ -Methoxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 2. $\beta$ -Dimethoxy-hydrozimsäure,  $\beta$ -Methoxy-methylmelilotsäure  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 206). Liefert beim Behandeln mit der äquimolekularen Menge stark verdünnter Natriumhypobromit-Lösung 5-Brom-2. $\beta$ -dimethoxy-hydrozimsäure (BILMANN, RIMBERT, Bl. [4] 83, 1477). Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure O-Methyl-cumarsäure (B., R.).



$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 5-Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimsäure  $C_{10}H_{11}O_4Br$ , Formel IX. B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Oxy-2-methoxy-hydrozimsäure mit Brom in wäBr. Lösung (BILMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 281). — Krystalle (aus Benzol). F: 108°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei 80–90° 5-Brom-2-methoxybenzoesäure.

$\beta$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 5-Brom-2. $\beta$ -dimethoxy-hydrozimsäure  $C_{11}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 2. $\beta$ -Dimethoxy-hydrozimsäure mit der äquimolekularen Menge stark verdünnter Natriumhypobromit-Lösung (BILMANN, RIMBERT, Bl. [4] 83, 1477). — Nadeln (aus Wasser). F: 126,5° bis 127°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Methanol, Alkohol und Äther. — Gibt bei längerem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure 5-Brom-2-methoxy-zimsäure.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimsäure  $C_{10}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimsäure mit Wasser (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 202; BILMANN, LUND, A. ch. [9] 18, 275). — Krystalle (aus Toluol). Krystallisiert aus Wasser mit 1 H<sub>2</sub>O. Schmilzt wasserhaltig bei 94–95° (bei schnellem Erhitzen), wasserfrei bei 134° (B., L.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit gesättigter wäBriger Brom-Lösung inakt. 5. $\alpha$ -Dibrom- $\beta$ -oxy-2-methoxy-hydrozimsäure (B., L.). Beim Erhitzen mit 30%igem Bromwasserstoff-Eisessig bildet sich höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimsäure (B., L.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht höherschmelzende  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimsäure (B., L.). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub in Alkohol O-Methyl-cumarsäure (B., L.).

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Brom-2. $\beta$ -dimethoxy-hydrozimsäure  $C_{11}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) Niedrigerschmelzende Form (H 425). B. Beim Schütteln von höherschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimsäure mit überschüssigem kaltem Methanol (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 202). — F: 118°.

b) Höherschmelzende Form. B. Beim Schütteln von niedrigerschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-methoxy-hydrozimsäure mit kaltem Methanol (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 203). In

geringer Menge neben der niedrigerschmelzenden Form (vgl. H 425) bei der Verseifung von α-Brom-2,β-dimethoxy-hydrozimtsäure-methylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (R., H.). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°.

α-Brom-2,β-dimethoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{12}H_{16}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 425 Z. 27 v. o.). Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge neben der niedrigerschmelzenden α-Brom-2,β-dimethoxy-hydrozimtsäure (vgl. H 425) geringe Mengen der höherschmelzenden Form (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 202).

α-Brom-β-oxy-β-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, 5,α-Dibrom-β-oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ , Formel X auf S. 230.

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Brucin (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1784). — Krystalle (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 148°.  $[\alpha]_D^{25} + 10,7^\circ$  (absol. Alkohol; c = 4).

b) Linksdrehende Form. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Brucin in methanolhaltigem Alkohol (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1784). — Prismen (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 148°.  $[\alpha]_D^{25} - 10,7^\circ$  (absol. Alkohol, c = 2). — Brucinsalz  $C_{22}H_{26}O_6N_2 + C_{10}H_{10}O_4Br_2$ . Nadeln (aus methanolhaltigem Alkohol), Prismen (aus verd. Alkohol). Höchste beobachtete Drehung  $[\alpha]_D^{25} - 23,8^\circ$  (50%iger Alkohol).

c) Inaktive Form. B. Bei der Destillation von α,β-Dibrom-β-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Wasserdampf (BILMANN, LUND, *A. ch.* [9] 18, 279). Aus O-Methyl-cumarinsäure oder O-Methyl-cumarsäure und kaltem Bromwasser (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1782). Beim Behandeln von α-Brom-β-oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure mit gesättigter wäßriger Brom-Lösung (B., L., *A. ch.* [9] 18, 268, 277). — Ist dimorph (B., L., *A. ch.* [9] 18, 270; REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 202). Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 137° (B., L.) bzw. Blättchen (aus Benzol + wenig Alkohol) vom Schmelzpunkt 153—154° (R., A.) oder Krystalle (aus Toluol) vom Schmelzpunkt 155° (B., L.). Die niedrigerschmelzende Form geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Impfen mit der höherschmelzenden Form in diese über (B., L.). Nach erstmaliger Darstellung der höherschmelzenden Form konnte die niedrigerschmelzende nicht wieder erhalten werden (B., L., *A. ch.* [9] 18, 270). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in warmem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Petroläther (R., A.). — Läßt sich durch Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (R., A.). Liefert bei der Oxydation mit wäßriger oder alkalischer Permanganat-Lösung 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure (R., A.; B., L.). Gibt beim Behandeln mit 30%igem Bromwasserstoff-Eisessig α,β-Dibrom-β-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure (B., L.). Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100° und Eintragen von 25%iger Schwefelsäure in die warme Reaktionsflüssigkeit erhält man 5-Brom-2-methoxy-phenylacetaldehyd (R., A.).

5,α-Dibrom-2,β-dimethoxy-hydrozimtsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von 5,α-Dibrom-β-oxy-2-methoxy-hydrozimtsäure mit Diazomethan in Äther (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 202). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93—95°.

7. β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4,β-Dioxy-hydrozimtsäure  $C_8H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

α-Jod-β-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Jod-4,β-dimethoxy-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{14}O_4I = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHI \cdot CO_2H$ . B. Bei längerer Einw. von Jod auf α-Jodmercuri-4,β-dimethoxy-hydrozimtsäure-äthylester in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit kalter 0,5 n-Natronlauge (SCHRAUTH, GELLER, *B.* 55, 2794). — Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Äther + Petroläther). F: 89—90°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 100° unter Bildung von 4-Methoxy-zimtsäure und 4-Methoxy-styrol; nur bei einem Versuch konnten geringe Mengen α-Amino-4,β-dimethoxy-hydrozimtsäure erhalten werden.

8. α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure, 4,α-Dioxy-hydrozimtsäure  $C_8H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

a) Rechtsdrehende Form (E I 207). B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Morphin in wäßr. Lösung (MORI, *H.* 122, 225). In geringer Menge bei wochenlanger Einw. von *Oidium lactis* auf 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure bei Gegenwart von Harnstoff (KOTAKE, CHIKANO, ICHIHARA, *H.* 143, 230). Zur Bildung aus l-Tyrosin durch Einw. von *Oidium lactis* vgl. a. K., CH., I., *H.* 143, 220. Entsteht ferner aus dl-Tyrosin auf analoge Weise (K., CH., I., *H.* 143, 223; CHIKANO, *H.* 139, 151). Zur Bildung aus l-Tyrosin durch *Bac. proteus vulgaris* vgl. a. SASAKI, *Acta Soc. med. Univ. Kioto* 1 [1916], 108; *C.* 1920 III, 488; HIRAI, *Bio. Z.* 125, 305. Entsteht analog aus d-Tyrosin (TSUJII, *Acta Soc. med. Univ. Kioto* 2 [1918], 120; *C.* 1920 III, 489) und dl-Tyrosin (Ts., *Acta Soc. med. Univ. Kioto* 1 [1917], 443; *C.* 1920 III, 488). — Wird von *Oidium lactis* kaum angegriffen (K., CH., I.). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in

J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 600. — Morphinsalz. Schwerer löslich in Wasser als das Morphinsalz der linksdrehenden Form (MORI, H. 122, 226).

b) Linksdrehende Form (H 426; E I 207). B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Morphin in wäsr. Lösung (MORI, H. 122, 225). Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure bei Durchströmung der überlebenden Hundeleber oder durch mehrstündige Behandlung mit Organbrei (Leber; Niere, Milz vom Hund) (MORI, KANAI, H. 122, 208, 209). Findet sich im Harn von Kaninchen nach mehrtägiger reichlicher Verabreichung von dl-Phenylalanin (KOTAKE, MASAI, MORI, H. 122, 196). Entsteht in geringer Menge durch Einw. von Essigbakterien auf l-Tyrosin und findet sich daher im japanischen Reissig (MIYAJI, H. 184, 157). Zur Bildung aus l-Tyrosin durch Einw. von Bac. subtilis (E I 207) vgl. a. SASAKI, Acta Sch. med. Univ. Kioto 1 [1916], 111; C. 1920 III, 488. Entsteht analog aus d-Tyrosin (TSUDJI, Acta Sch. med. Univ. Kioto 2 [1918], 122; C. 1920 III, 489) und dl-Tyrosin (Ts., Acta Sch. med. Univ. Kioto 1 [1917], 447; C. 1920 III, 488). — F: 172° (korr.) (HANKE, KOESSLER, J. biol. Chem. 50, 245). — Geht bei der Einw. von Oidium lactis in Gegenwart von Harnstoff zum Teil in 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure über (KOTAKE, CHIKANO, ICHIHARA, H. 148, 226). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 600. — Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen mit p-Diazobenzolsulfonsäure: HANKE, KOESSLER, J. biol. Chem. 50, 255, 273. Quantitative Trennung von Phenolen, Tyrosin und Tyramin: H., KOE., J. biol. Chem. 50, 272, 284.

Eine  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-milchsäure vom Schmelzpunkt 169°, deren Drehung nicht angegeben ist, erhielt YUKAWA (J. Coll. Agric. Univ. Tokyo 5, 296; C. 1925 I, 1499) durch Einw. von Monilia- und Mycodermakulturen auf Tyrosin.

c) Inaktive Form (H 426; E I 207). Löst sich mit Hilfe von Morphin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (MORI, H. 122, 225). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 600.

9.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure,  $\alpha,\beta$ -Dioxyhydrozimtsäure  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

a) Inakt.  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 122°  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 426; E I 207). B. Konnte beim Behandeln von inakt.  $\beta$ -Phenylglycidsäure mit verd. Schwefelsäure (H 427) nicht erhalten werden, entsteht aber in guter Ausbeute beim Kochen des Kaliumsalzes der inakt.  $\beta$ -Phenyl-glycidsäure mit verd. Kalilauge (BÖESEKEN, R. 41, 204, 205). — Elektrolitische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°:  $2,54 \times 10^{-4}$  (aus Leitfähigkeitsmessungen) (BÖE.). Elektrische Leitfähigkeit wäsr. Lösungen in Gegenwart von Borsäure bei 25°: BÖE. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 600.

Methylester  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 207). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf höchstens 50° den Methylester des inaktiven Zimtsäuredibromids (E II 9, 344) (BERNER, RIIBER, B. 54, 1960).

b) Rechtsdrehende  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 95°  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 207). Liefert beim Behandeln mit bei 0° gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure linksdrehende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 138° (BERNER, RIIBER, B. 54, 1952).

c) Linksdrehende  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 95°  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 208). Liefert bei der Einw. von bei 0° gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure rechtsdrehende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt 138° (BERNER, RIIBER, B. 54, 1952).

d) Inakt.  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141°  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 427; E I 208). Zur Bildung aus inakt.  $\beta$ -Phenyl-glycidsäure durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure (H 427) vgl. BÖESEKEN, R. 41, 204. — Darstellung aus Zimtsäuremethylester nach RIIBER (B. 48, 830): BÖE., R. 41, 206. — Die Sublimationstemperatur liegt höher als bei inakt.  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 122° (BERNER, RIIBER, B. 54, 1947 Anm.). Elektrolitische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°:  $2,35 \times 10^{-4}$  (BÖE.). Elektrische Leitfähigkeit wäsr. Lösungen in Gegenwart von Borsäure bei 25°: BÖE. —  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat im Dampfstrom Benzaldehyd, Benzoesäure und Oxalsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 147). Liefert beim Erhitzen mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser auf 160—170° Toluol und Oxalsäure neben wenig Benzoesäure, Ameisensäure und Essigsäure; bei 240—250° erhält man äquimolekulare Mengen Benzoesäure und Oxalsäure; erhitzt man auf 170—180° unter vermindertem Druck, so entstehen Oxalsäure, dl-Ischydrobenzoin und



wenig Benzoesäure (LE SUEUR, WOOD, *Soc.* 119, 1698). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 600.

**Methylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 208). Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid auf höchstens  $80^\circ$  den Methylester des inaktiven Zimtsäuredibromids (E II 9, 344) (BERNER, RIEBER, *B.* 54, 1960).

e) **Rechtsdrehende  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt  $164^\circ$**   $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 208). Liefert beim Aufbewahren mit bei  $0^\circ$  gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure rechtsdrehende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt  $143^\circ$  (BERNER, RIEBER, *B.* 54, 1949). Gibt beim Behandeln mit Diazomethan und nachfolgenden gelinden Erwärmen mit Phosphorpentabromid den Methylester des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids (B., R., *B.* 54, 1960).

f) **Links-drehende  $\beta$ -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt  $164^\circ$**   $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (E I 208). Liefert beim Aufbewahren mit bei  $0^\circ$  gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure linksdrehende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure vom Schmelzpunkt  $143^\circ$  (BERNER, RIEBER, *B.* 54, 1949).

10.  **$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Phenyl-glycerinsäure, Atroglycerinsäure**  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(OH) \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ CO_2H \end{array} \right.$  (H 429; E I 209). *B.* Aus rechtsdrehender  $\alpha$ -Chlor-tropasäure bei kurzem Erwärmen mit ca. 0,6n-Sodalösung oder bei längerer Einw. von Silberoxyd in wäßr. Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad (KEER, *Soc.* 1927, 1947). — Krystalle (aus Essigester). *F.*:  $145-147^\circ$ .

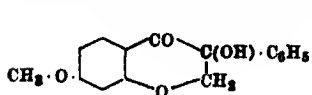
**$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[3-methoxy-phenoxy]- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-mandelsäure**  $C_{11}H_{14}O_5 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben dem entsprechenden Amid (s. u.) beim Sättigen einer Lösung von  $\alpha$ -[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-mandelsäure in absol. Äther + Methanol mit Chlorwasserstoff bei  $0^\circ$ , mehrtägigen Stehenlassen unter Kühlung, Gießen auf Eis, Erhitzen auf dem Dampfbad und Kochen des erhaltenen Öls mit alkoh. Kalilauge (BAKER, POLLARD, ROBINSON, *Soc.* 1929, 1471). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther) vom Schmelzpunkt  $95-97^\circ$ ; Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Chloroform oder Alkohol) vom Schmelzpunkt  $74-76^\circ$ , die beim Aufbewahren in die wasserfreie Verbindung übergehen. Die Lösung in Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz.

**Methylester**  $C_{11}H_{14}O_5 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-mandelsäure in Äther (BAKER, POLLARD, ROBINSON, *Soc.* 1929, 1471). — Krystalle. *F.*:  $48-49^\circ$ . — Liefert beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure auf  $60^\circ$  7-Methoxy-3-phenyl-cumarin.

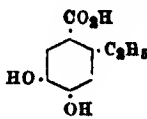
**Amid**  $C_{12}H_{17}O_3N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*:  $122-123^\circ$  (BAKER, POLLARD, ROBINSON, *Soc.* 1929, 1471).

**Nitril**  $C_{12}H_{15}O_2N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von  $\omega$ -[3-Methoxy-phenoxy]-acetophenon in Äther mit Kaliumcyanid-Lösung und 30%iger Schwefelsäure (BAKER, POLLARD, ROBINSON, *Soc.* 1929, 1470). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). *F.*:  $84-85,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Alkohol  $\omega$ -[3-Methoxy-phenoxy]-acetophenon zurück. Beim Behandeln mit Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in absol. Äther unter Kühlung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht 3-Oxy-7-methoxy-isoflavanon (Formel I; Syst. Nr. 2535).

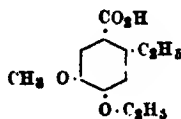
11. **4,5-Dioxy-2-äthyl-benzoesäure, 6-Äthyl-protocatechusäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel II. *B.* Durch Einw. von konz. Kalilauge auf 4,5-Dimethoxy-2-äthyl-benzoesäure, 5-Methoxy-4-äthoxy-2-äthyl-benzoesäure oder 4-Methoxy-5-äthoxy-2-äthyl-benzoesäure bei  $230^\circ$  (KONDO, TANAKA, *C.* 1929 I, 2978). — *F.*:  $164-165^\circ$ .



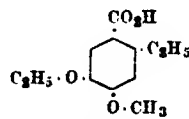
I.



II.



III.



IV.

**4,5-Dimethoxy-2-äthyl-benzoesäure, 6-Äthyl-veratrumsäure**  $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 4,5-Dimethoxy-2-äthyl-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2925). In geringer Menge

beim Behandeln von 4.5-Dimethoxy-2-äthyl-acetophenon mit Natriumhypoiodit-Lösung (SHINODA, SATO, C. 1928 I, 333; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 772). Durch Hydrierung von 4.5-Dimethoxy-2-vinyl-benzoesäure in Gegenwart von Palladiumschwarz (KONDO, KONDO, C. 1928 II, 55; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 3414). — Nadeln (aus Wasser). F: 142—143° (K., K.), 142° (SH., SA.), 138° (B., SI.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat oder alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung Metahemipinsäure (SH., SA.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 230° 4.5-Dioxy-2-äthyl-benzoesäure (KONDO, TANAKA, C. 1929 I, 2978).

**5-Methoxy-4-äthoxy-2-äthyl-benzoesäure**  $C_{13}H_{18}O_4$ , Formel III auf S. 283. B. Durch Oxydation von 5-Methoxy-4-äthoxy-2-äthyl-acetophenon mit Natriumhypoiodit-Lösung (KONDO, TANAKA, C. 1929 I, 2978; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 3217). — Nadeln (aus Wasser). F: 133° bis 134°. — Liefert mit konz. Kalilauge bei 230° 4.5-Dioxy-2-äthyl-benzoesäure.

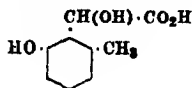
**4-Methoxy-5-äthoxy-2-äthyl-benzoesäure**  $C_{13}H_{18}O_4$ , Formel IV auf S. 283. B. Bei der Oxydation von 4-Methoxy-5-äthoxy-2-äthyl-acetophenon mit Natriumhypoiodit-Lösung (KONDO, TANAKA, NOTO, C. 1929 I, 1112; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 2979). Durch Hydrierung von 4-Methoxy-5-äthoxy-2-vinyl-benzoesäure in Gegenwart von Palladiumkohle (KONDO, KONDO, C. 1929 I, 1112; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 2979). — Krystalle (aus Wasser), Prismen (aus wäsr. Aceton). F: 137,5—138,5° (K., K.), 137,5° (K., T., N.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (K., K.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 230° 4.5-Dioxy-2-äthyl-benzoesäure (KONDO, TANAKA, C. 1929 I, 2978).

12. **6- $\alpha$ -Dioxy-2-methyl-phenyllessigsäure, 6-Oxy-2-methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel V.

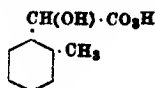
**6-Methoxy-2-methyl-mandelsäure-nitril, 6-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von naszierender Blausäure auf 6-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd (ASAHINA, ISHIDATE, C. 1926 I, 82; *Chem. Abstr.* 20 [1926], 409). — Krystalle. F: 67—68°. — Liefert bei der Umsetzung mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure das Hydrochlorid des 4.6'-Dimethoxy-2'-methyl-benzoinimids.

13. **4- $\alpha$ -Dioxy-2-methyl-phenyllessigsäure, 4-Oxy-2-methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel VI.

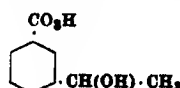
**4-Methoxy-2-methyl-mandelsäure-nitril, 4-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd-cyanhydrin**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Bildung aus 4-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd und Blausäure: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.



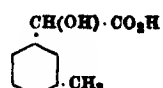
V.



VI.



VII.



VIII.

14. **4-Oxy-3-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel VII.

**4-Methoxy-3-[ $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure**  $C_{10}H_9O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei 10-stdg. Behandlung von Anisäure mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1928, 2915). — Prismen (aus Alkohol). F: 198—199°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Methoxy-3-formyl-benzoesäure.

**4-Äthoxy-3-[ $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure**  $C_{11}H_{11}O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.4-Bis-trichlormethyl-1.3-benzodioxin-carbonsäure-(6) (Syst. Nr. 2850) mit alkoh. Kalilauge (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1927, 689). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 124—126°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad  $\omega$ . $\omega$ -Dichlor-6-oxy-acetophenon-carbonsäure-(3). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 126°) entsteht 6-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3). — Kaliumsalz. Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

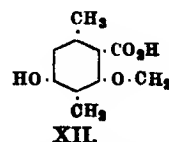
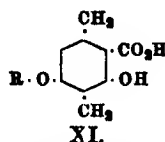
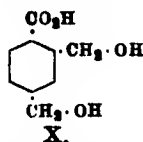
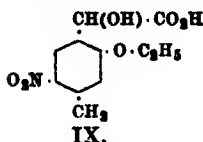
15. **4- $\alpha$ -Dioxy-3-methyl-phenyllessigsäure, 4-Oxy-3-methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel VIII.

**$\alpha$ -Oxy-4-methoxy-3-methyl-phenyllessigsäure-nitril, 4-Methoxy-3-methyl-mandelsäure-nitril**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Gleichgewicht der Bildung aus 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd und Blausäure: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* 1928, 2546.

16. **2,α-Dioxy-4-methyl-phenyllessigsäure, 2-Oxy-4-methyl-mandelsäure**  $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-mandelsäure, 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglykolsäure  $C_{11}H_{13}O_5N$ , Formel IX. *B.* Aus 6-Nitro-7-methyl-2,4-bis-trichlormethyl-1,3-benzodioxin (Syst. Nr. 2672) beim Versetzen mit 9 Mol alkoh. Kalilauge in der Kälte und nachfolgenden Aufkochen (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1928, 1093; *C.* 1928 I, 2617). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Liefert mit Permanganat in Alkalicarbonat-Lösung 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure und 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-benzoesäure.

17. **2,4-Bis-oxymethyl-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_4$ , Formel X. *B.* Beim Erwärmen von 5-Oxymethyl-phthalid mit Natronlauge (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2277, 2287). Neben Oxy-methyl-terephthalsäure beim Erhitzen von 5-Formyl-phthalid mit 2n-Natronlauge (P., ST., *Soc.* 127, 2279). — Tafeln. F: 145—146°.



18. **4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure, β-Orcin-carbonsäure, Betorcinol-carbonsäure**  $C_9H_{10}O_4$ , Formel XI (R = H). *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (S. 286) mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (SONN, *B.* 62, 3015). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 185° (Zers.).

6-Oxy-4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure, Rhizoninsäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel XI (R = CH<sub>3</sub>) (E I 209; vgl. H 429). Zum Vorkommen in der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. vgl. PFAU, *Helv.* 11, 865, 870, 871 Anm. — *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (S. 286) mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (SONN, *B.* 62, 3016). Aus Obtusatsäure (S. 286) bei Einw. von heißer Kalilauge oder Barytwasser (NAKAO, *C.* 1925 II, 1769; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184; vgl. *Pr.*, *Helv.* 11, 865). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200° β-Orcin-monomethyläther (*Pr.*, *Helv.* 11, 873).

4-Oxy-6-methoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure, Isorhizoninsäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel XII. Die von NAKAO (*C.* 1925 II, 1769; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184) als „Isorhizoninsäure“ beschriebene Verbindung ist von PFAU (*Helv.* 11, 865) als Rhizoninsäure (s. o.) erkannt worden.

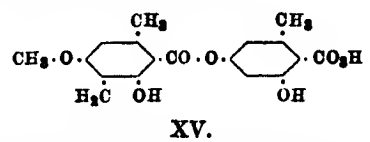
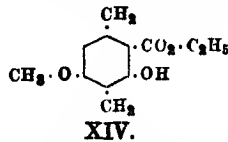
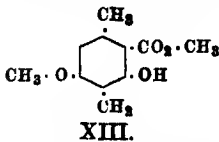
4,6-Dimethoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure, Rhizoninsäure-methyläther, Methylrhizoninsäure  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Methyl-esters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (PFAU, *Helv.* 11, 872). — Prismen (aus Wasser oder Petroläther). F: 104,5°.

4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester, β-Orcin-carbonsäure-methylester, Betorcinol-carbonsäure-methylester, Atrarsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 430; E I 209). *V.* Im Eichenmoosöl [aus der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach.] (WALBAUM, ROSENTHAL, *B.* 57, 772). — *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-cyclohexandion-(4,6)-carbonsäure-(1)-methylester mit 40%igem Palladiumasbest auf 150° (SONN, *B.* 62, 3015). Zur Bildung aus Atranorin (Syst. Nr. 1433) durch Erhitzen mit Wasser oder Eisessig (H 430) vgl. s. PFAU, *Helv.* 9, 660. Entsteht ferner aus Atranorin beim Kochen mit 1 Mol Anilin in absol. Alkohol, neben dem Anil des Hämatommäure-äthylesters (ASAHINA, HAYASHI, *C.* 1929 I, 762; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 2982). — Stäbchen (aus Wasser). F: 142,5—143,5° (*Pr.*). Unlöslich in 10%iger Sodalösung (*Pr.*). Gibt mit Eisenchlorid in konzentrierter alkoholischer Lösung eine violett-schwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Alkohol in Olivbraun, mit Wasser in Violett umschlägt (*Pr.*). Fluoresciert beim Erwärmen mit Alkali und Chloroform grün (A., H.). — Beim Behandeln mit alkoholischer oder wässriger Alkalilauge, Barytwasser, Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht β-Orcin (W., R.; *Pr.*).

6-Oxy-4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester, Rhizoninsäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel XIII auf S. 286. *B.* Neben 4,6-Dimethoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methyl-ester beim Behandeln von 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei 30—40° (PFAU, *Helv.* 11, 871). Beim Behandeln von Rhizoninsäure mit Dimethylsulfat in 10%iger Sodalösung (*Pr.*) oder mit Diazomethan in Äther (SONN, *B.* 62, 3016). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (*Pr.*), 94° (S.).

4,6-Dimethoxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester, Methylrhizoninsäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben Rhizoninsäure-methylester beim Behandeln von 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei 30—40° (PFAU, *Helv.* 11, 872). —  $K_{P_{10}}$ : 161—163°.

**4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-äthylester,  $\beta$ -Orcincarbonsäure-äthylester, Betorcinoicarbonsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Schütteln von 3-Brom-4.6-dioxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-äthylester in 2n-Natronlauge mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat (SONN, B. 62, 3014). Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 40%igem Palladiumasbest auf 150° (S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Die wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. — Gibt mit Diazomethan in Äther Rhizoninsäure-äthylester.

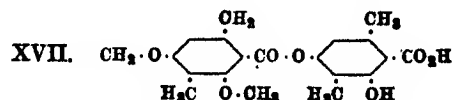
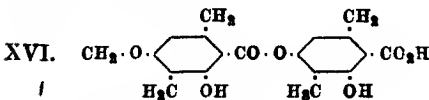


**6-Oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-äthylester, Rhizoninsäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_4$ , Formel XIV. B. Aus 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-äthylester und Diazomethan in Äther (SONN, B. 62, 3015). Aus Rhizoninsäure und Diäthylsulfat in 10%iger Sodalösung (PFAU, *Helv.* 11, 871). Neben  $\beta$ -Orcin bei längerem Kochen von Barbatinsäure (s. u.) mit Alkohol (PF., *Helv.* 11, 870, 871). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 82° (PF.), 81° (S.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (S.).

**Rhizoninsäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], 6-Oxy-4-[6-oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzoyloxy]-2-methyl-benzoessäure, Obtusatsäure**  $C_{18}H_{18}O_7$ , Formel XV. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, FUZIKAWA, B. 65 [1932], 580. — V. In der Flechte *Ramalina obtusata* Arnold (ZOFF, A. 352 [1907], 23) und verschiedenen anderen *Ramalina*-Arten (NAKAO, C. 1925 II, 1769; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184; vgl. ASAHINA, FUZIKAWA, B. 65, 580). — Nadeln (aus Aceton). F: 203° (Zers.) (A., F.). Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und heißem Alkohol (Z.; vgl. a. N.; A., F.). — Wird von heißer Kalilauge oder Barytwasser in Rhizoninsäure, Orcin und Kohlendioxyd gespalten (N., C. 1925 II, 1769; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184; vgl. PFAU, *Helv.* 11, 865). — Die Lösung in Alkalilauge färbt sich beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Chloroform rot und fluoresciert grün (Z.; N.; A., F.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette, mit Chlorkalk eine unbeständige gelbe Färbung (N.; Z.; A., F.).

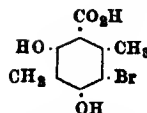
**Rhizoninsäure-[3-oxy-2.5-dimethyl-4-carboxy-phenylester], Rhizoninsäure, Barbatinsäure, Coccelsäure**  $C_{19}H_{20}O_7$ , Formel XVI (H 430). Zur Konstitution vgl. PFAU, *Helv.* 11, 870; ASAHINA, FUZIKAWA, B. 67 [1934], 1793. Die von ZOFF (A. 306 [1899], 298) aus der Flechte *Alectoria ochroleuca* Ehrh. erhaltene, als Barbatinsäure bezeichnete Verbindung vom Schmelzpunkt 187° (vgl. H 430) ist nach ASAHINA, HASHIMOTO (B. 66 [1933], 641) wahrscheinlich unreine *Diffractasäure* (s. u.) gewesen. — V. In der Flechte *Cladonia coccifera* (L.) Schaer. (HESSE, A. 284 [1895], 175; *J. pr.* [2] 57 [1898], 274) und verschiedenen anderen *Cladonia*-Arten (HESSE, *J. pr.* [2] 58 [1898], 471; 62 [1900], 446; 92 [1915], 448; W. ZOFF, *Flechtenstoffe* [Jena 1907], S. 245, 357; A. 300 [1898], 330; 827 [1903], 339; C. 1908 I, 2182, 2184). — Zur Spaltung beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (H 430) vgl. ASAHINA, FUZIKAWA, B. 67, 1794. Wird bei längerem Kochen mit Alkohol in Rhizoninsäure-äthylester,  $\beta$ -Orcin und Kohlendioxyd gespalten (PFAU, *Helv.* 11, 870, 871).

**Barbatinsäure-äthylester, Rhizoninsäure-äthylester**  $C_{21}H_{24}O_7 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . Die H 431 als Barbatinsäure-äthylester beschriebene Verbindung hat nicht diese Konstitution (ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1932, 1675; ASAHINA, HASHIMOTO, B. 66 [1933], 641). — B. Aus Barbatinsäure und Diazomethan (R., St., *Soc.* 1932, 1679). — Krystalle (aus Benzol). F: 189° (R., St.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (R., St.). Gibt infolge seiner geringen Löslichkeit in Alkohol keine Farbreaktion mit Eisenchlorid (R., St.).



**Methylrhizoninsäure-[3-oxy-2.5-dimethyl-4-carboxy-phenylester], Dirhizoninsäure, DiffRACTASÄURE**  $C_{20}H_{22}O_7$ , Formel XVII. Zur Konstitution und Identität mit der H 431 beschriebenen Dirhizoninsäure vgl. ASAHINA, FUZIKAWA, B. 65 [1932], 175, 1668. Dirhizoninsäure ist entgegen der Angabe von Zoff (H 431) nicht identisch mit *Coccelsäure* (s. o.) (A., F., B. 67 [1934], 1793). — V. In der Flechte *Usnea diffracta* Wain. (A., F., B. 65, 175, 1668; vgl. A., *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 531; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 2262). Die von Zoff (A. 306 [1899], 298) aus der Flechte *Alectoria ochroleuca* Ehrh. isolierte, als Barbatinsäure aufgefaßte Verbindung war vermutlich unreine *DiffRACTASÄURE* (vgl. A., HASHIMOTO, B. 66 [1933], 641).

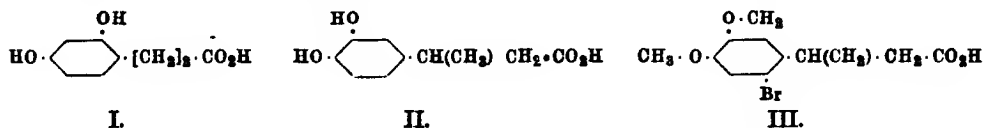
**3-Brom-4,6-dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure**, 6-Brom- $\beta$ -orcincarbonsäure  $C_9H_7O_4Br$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SONN, *B.* 62, 3015). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 204—205° (Zers.). Färbt sich in verd. Alkohol mit Eisenchlorid intensiv blauviolett.



**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4Br = (HO)_2C_6Br(CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2,5-Dimethyl-cyclohexanon-(4,6)-carbonsäure-(1)-äthylester und Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (SONN, *B.* 62, 3014). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 112—113°. — Wird durch Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 2n-Natronlauge in 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-äthylester übergeführt.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$ .

1. **3-[2,4-Dioxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1)**,  $\gamma$ -[2,4-Dioxy-phenyl]-buttersäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel I. *B.* Bei der Kondensation von Resorcin mit  $\gamma$ -Chlor-butyronitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 44, 2328). — Tafeln (aus Benzol); Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 89—99°, wasserfrei bei 118,5° bis 119°. — Bleibt beim Erhitzen auf 133—134° unverändert.



2. **2-[3,4-Dioxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -[3,4-Dioxy-phenyl]-buttersäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel II.

$\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -Veratryl-buttersäure  $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-crotonsäure mit Natriumamalgam in Natronlauge bei 85—90° (KÖRFFL, PERKIN, *Soc.* 1928, 2996). — Prismen (aus Benzol); Prismen mit 1  $H_2O$  (aus verd. Essigsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 60—61°, wasserfrei bei 84—85°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Wasser und Ligroin. — Bei der Einw. von Brom in Eisessig-Acetanhydrid bei 0° entsteht  $\beta$ -[6-Brom-3,4-dimethoxy-phenyl]-buttersäure. Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 60° 5,6-Dimethoxy-3-methyl-hydrindon-(1).

$\beta$ -[6-Brom-3,4-dimethoxy-phenyl]-buttersäure, 6-Brom- $\beta$ -veratryl-buttersäure  $C_{12}H_{15}O_4Br$ , Formel III. *B.* Bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Veratryl-buttersäure in Eisessig-Acetanhydrid bei 0° (KÖRFFL, PERKIN, *Soc.* 1928, 2997). — Prismen (aus Essigsäure oder Benzol + Ligroin). *F.*: 106—107°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 75° 4-Brom-6,7-dimethoxy-3-methyl-hydrindon-(1).

3. **2,3-Dioxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ , $\gamma$ -Dioxy- $\alpha$ -phenyl-buttersäure  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem  $\gamma$ -Lacton (Syst. Nr. 2510) durch Behandeln mit 5%iger Sodälösung (PACR, *G.* 59, 587). — Blättchen mit 1  $H_2O$ . *F.*: 125°.

4. **2-Oxy-1-[4-oxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(2)**,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-isobuttersäure, 4,  $\alpha$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäure,  $\alpha$ -Oxy-4-methoxy- $\alpha$ -methyl-hydrozimtsäure, 2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(2)-säure-(1)  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 31, 261). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 84°. *Kp.*<sub>12</sub>: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Amid  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt das Nitril mit der berechneten Menge Wasser und leitet Chlorwasserstoff ein (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 31, 260). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 179°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

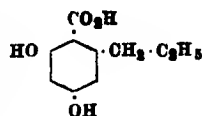
Nitril, 4-Methoxy-phenylaceton-cyanhydrin  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ . *B.* Aus der Bisulfitverbindung des 4-Methoxy-phenylacetons und Kaliumcyanid-Lösung (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 31, 260). — Öl. Nicht rein erhalten. — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck.

5. **2,3-Dioxy-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2)**,  $\alpha, \beta'$ -Dioxy- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Benzyl-glycerinsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot OH \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ . B.

Durch vorsichtige Oxydation von  $\alpha$ -Benzyl-acrylsäure mit Permanganat in schwach natronalkalischer Lösung bei 0° (MANNICH, GANZ, B. 55, 3495). — Prismen (aus Chloroform). F: 127°. Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol.

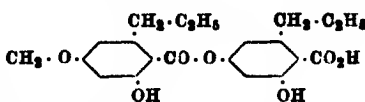
$\alpha$ -Oxy- $\beta'$ -phenoxy- $\beta$ -phenyl-isobutyronitril,  $\alpha'$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-aceton-cyanhydrin  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Beim Aufbewahren von  $\alpha'$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-aceton mit Blausäure und wenig konz. Kaliumcyanid-Lösung in Äther (PFEIFFER, WILLEMS, B. 62, 1250). — Blättchen (aus Benzol). Beginnt bei 83° zu erweichen und schmilzt bei 94—95°.

6. **4,6-Dioxy-2-propyl-benzoesäure, 5-Propyl-resorcin-carbonsäure-(4)**, Divarsäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , s. nebenstehende Formel (E I 210). B. Durch Hydrierung von 2,6-Dibrom-5-propyl-resorcin-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 2n-Natronlauge (SONN, B. 61, 2480). — Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: ca. 169° (Zers.). — Die Lösung in Barytwasser trübt sich allmählich unter Abscheidung von Bariumcarbonat.

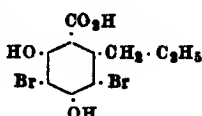


6-Oxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäure, Divaricinsäure  $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (E I 210). B. Beim Erhitzen von Sekikasäure (S. 351) mit Kalilauge oder Barytwasser, neben Oxydivaricinsäure (S. 351) (NAKAO, C. 1925 II, 1769; Chem. Abstr. 17 [1923], 3184). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). Gibt mit Alkalilauge eine rötliche Färbung. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab unter Bildung von Divarinmonomethyläther.

Divaricinsäure  $C_{21}H_{24}O_4$ , (E I 210). Ist als 6-Oxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäure-[5-oxy-3-propyl-4-carboxy-phenylester] (s. nebenstehende Formel) zu formulieren (ASAHINA, HIRAKATA, B. 65 [1932], 1665).



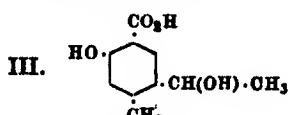
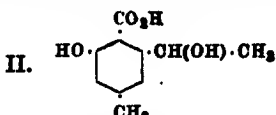
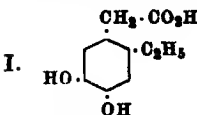
3,5-Dibrom-4,6-dioxy-2-propyl-benzoesäure, 2,6-Dibrom-5-propyl-resorcin-carbonsäure-(4)  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (SONN, B. 61, 2480). — Nadeln (aus 75% igem Alkohol). F: 158—160° (Zers.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Natronlauge Divarsäure (s. o.).



Äthylester  $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 2-Propyl-cyclohexandion-(4,6)-carbonsäure-(1)-äthylester oder seiner Natriumverbindung mit Brom in Eisessig (SONN, B. 61, 2480; 64, 1851). — Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 77—78°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

7. **4,5-Dioxy-2-äthyl-phenyllessigsäure**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel I.

4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyllessigsäure  $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge bei 0° (BARGER, SILBERSCHMIDT, Soc. 1928, 2926). — Rötliche Nadeln. F: 67°.



8. **6-Oxy-4-methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel II.

6-Oxy-4-methyl-2-[ $\beta, \beta, \beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure,  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3-oxy-5-methyl-2-carboxy-phenyl]-äthylalkohol  $C_{10}H_{10}O_4Cl_3 = OCl_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Neben 7-Oxy-5-methyl-3-trichlormethyl-phthalid bei mehrtägiger Einw. von Chloralhydrat auf m-Kresotinsäure in konz. Schwefelsäure (SCHLEUSSNER, VOSWINKEL, A. 422, 120; vgl. dagegen SHAH, ALIMCHANDANI, J. indian chem. Soc. 8 [1931], 265; C. 1931 II, 2604). Durch Kochen von 7-Oxy-5-methyl-3-trichlormethyl-phthalid mit Wasser (SCH., V.). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser oder Schwefelsäure). F: 206° (SCH., V.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform und Wasser, unlöslich in Benzol und Benzol (SCH., V.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (SCH., V.). — Liefert beim Erwärmen mit 5%iger Natronlauge auf 50° 3-Oxy-5-methyl-2-carboxy-mandeläure (SCH., V.).

9. 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Formel III auf S. 288.

6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure,  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-äthylalkohol C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> = OCl<sub>2</sub>·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)·CO<sub>2</sub>H. B. Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von m-Kresotinsäure mit Chloralhydrat in 98%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 265; C. 1931 II, 2604; vgl. dagegen SCHLEUSSNER, VOSWINCKEL, A. 422, 120). — Tafeln (aus Methanol + Benzol). F: 218° (Zers.) (SH., A.). Löslich in Eisessig, Aceton, Alkoholen und Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther (SH., A.). Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung (SH., A.). — Spaltet beim Erhitzen auf 220—223° unter Lactonbildung Wasser ab (SH., A.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig entsteht 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure (SH., A.). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure (SH., A.).

6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure,  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-äthylalkohol C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> = OCl<sub>2</sub>·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(O·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Durch mehrtägige Einw. von Chloralhydrat auf 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure in 97%iger Schwefelsäure (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 2, 3; C. 1926 I, 67; 1929 II, 874). — Prismen (aus Aceton). F: 236—237° (Zers.) (M., A., *J. indian chem. Soc.* 2, 3). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Kalilauge 6-Methoxy-4-methylisophthalsäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 6, 256). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 2, 4). Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei 1-tägigem Aufbewahren der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 6, 255). Gibt beim Kochen mit Barytwasser 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure (M., A., *J. indian chem. Soc.* 6, 256). — Ca(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O. Nadeln (M., A., *J. indian chem. Soc.* 2, 3).

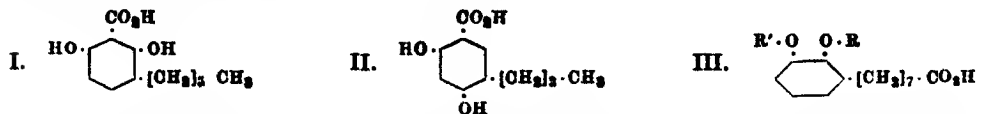
6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzoesäure C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> = OCl<sub>2</sub>·CH(O·CO·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(O·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Krystallinisch. F: 203—204° (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 2, 3; C. 1926 I, 67).

6-Acetoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-benzoesäure C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> = OCl<sub>2</sub>·CH(O·CO·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(O·CO·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Krystalle (aus Benzol). F: 160° (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 265).

5. Oxy-carbonsäuren C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

1. 1.5-Dioxy-1-phenyl-hexan-carbonsäure-(3) C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>. B. Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von  $\alpha$ -[ $\beta$ -Oxypropyl]- $\gamma$ -phenyl-butyrolacton oder von  $\alpha$ -[ $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]- $\gamma$ -valerolacton mit Barytwasser (MUMM, BRODERSEN, B. 56, 2299). — AgC<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>. Flockiger Niederschlag. F: 185° (Zers.). Bräunt sich am Licht. — Ba(C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Glasige, spröde Masse.

2. 2.6-Dioxy-3-n-hexyl-benzoesäure, 4-n-Hexyl-resorcin-carbonsäure-(2) C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Formel I. B. Aus 2.4-Dioxy-1-n-hexyl-benzol beim Erwärmen mit Natriumäthylat und Kohlendioxyd, am besten unter Druck, auf 50—100° oder beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser unter Druck auf 110°, neben 4.6-Dioxy-3-n-hexyl-benzoesäure; Trennung der isomeren Säuren durch Umkrystallisation aus Toluol (HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 464 529; C. 1928 II, 1487; *Frdl.* 16, 2900). — F: 115°. Leicht löslich in Toluol. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die auch beim Verdünnen bestehen bleibt. — Bactericide Wirkung: H.-LA R.



3. 4.6-Dioxy-3-n-hexyl-benzoesäure, 6-n-Hexyl-resorcin-carbonsäure-(4) C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Formel II. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Toluol). F: 175° (HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 464 529; C. 1928 II, 1487; *Frdl.* 16, 2900). Leicht löslich in Äther, schwer in Toluol (H.-LA R.). Hydrotropische Wirkung des Natriumsalzes: BLEYER, C. 1927 II, 1858. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue, beim Verdünnen in Rotviolett übergehende Färbung (H.-LA R.). — Bactericide Wirkung: H.-LA R. Wässrige Lösungen des Natriumsalzes kochen gramnegative Bakterien und Gewebezellen, wirken hämolytisch und entgiften Bakterientoxine (BL., *Bio.Z.* 181, 350; C. 1927 II, 1858).

**6. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{20}O_4$ .**

1. **7-[2,3-Dioxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -[2,3-Dioxy-phenyl]-caprylsäure  $C_{14}H_{20}O_4$ , Formel III auf S. 289 (R und R' = H).**

7-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-caprylsäure  $C_{14}H_{20}O_4$ , Formel III (R = H, R' = CH<sub>3</sub>). B. Beim Behandeln der äther. Lösung von  $\omega$ -[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-caprylsäure (s. u.) mit Natronlauge in Stickstoffatmosphäre (MAJIMA, B. 55, 183). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grünlichblaue Färbung.

7-[2,3-Dimethoxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-caprylsäure  $C_{16}H_{24}O_4$  = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von mit Palmitinsäure und Natronlauge emulgiertem Urushiol-dimethyläther (E II 6, 936) mit Permanganat, zuletzt bei 60° (MAJIMA, B. 55, 186). — Öl. Nicht rein erhalten. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

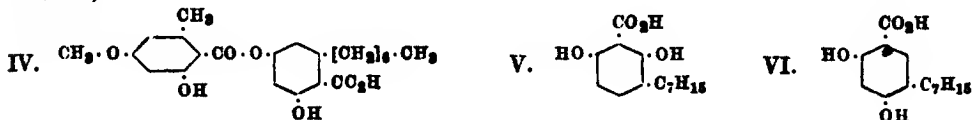
7-[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1),  $\omega$ -[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-caprylsäure  $C_{14}H_{20}O_4$  = CH<sub>3</sub>·CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(O·CH<sub>3</sub>)·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von  $\omega$ -[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-caprylaldehyd mit Permanganat in Aceton + wenig Eisessig (MAJIMA, B. 55, 182). In geringer Meuge neben anderen Produkten beim Ozonisieren von Urushiol-methyläther-acetat (E II 6, 936) in Chloroform unter Eiskühlung und nachfolgendes Zersetzen mit Wasserdampf (M.). — Wurde nicht rein erhalten. Löslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Die äther. Lösung liefert beim Behandeln mit Natronlauge in einer Stickstoffatmosphäre  $\omega$ -[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-caprylsäure.

7-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1)-methylester,  $\omega$ -[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-caprylsäure-methylester  $C_{16}H_{24}O_4$  = (CH<sub>3</sub>·O)(HO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Durch Kochen von  $\omega$ -[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-caprylsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MAJIMA, B. 55, 183). — Nicht rein erhalten. Siedet unter 0,8 mm Druck zwischen 170° und 180°.

7-[2,3-Dimethoxy-phenyl]-heptan-carbonsäure-(1)-äthylester,  $\omega$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-caprylsäure-äthylester  $C_{18}H_{26}O_4$  = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MAJIMA, B. 55, 187). — Nicht rein erhalten. Siedet unter 0,2—0,3 mm Druck zwischen 173° und 193°.

2. **4,6-Dioxy-2-n-heptyl-benzoesäure  $C_{14}H_{20}O_4$  = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.**

6-Oxy-4-[6-oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoyloxy]-2-n-heptyl-benzoesäure, Sphaerophorin  $C_{28}H_{40}O_6$ , Formel IV. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, HASHIMOTO, B. 67 [1934], 416. — V. In Sphaerophorus fragilis (ZOPF, A. 300, 340; 340, 276) und Sph. coralloides (Z., A. 300, 345). — Darst. Durch Extraktion der Flechte mit Äther (Z., A. 300, 340; 340, 276). — Nadeln (aus Benzol). F: 138—139° (Z., A. 300, 340; 340, 277), 140° (A., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Eisessig (Z., A. 300, 340; A., H.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (Z., A. 300, 341).



3. **2,6(oder 4,6)-Dioxy-3-n-heptyl-benzoesäure, 4-n-Heptyl-resorcin-carbonsäure-(2 oder 6)  $C_{14}H_{20}O_4$ , Formel V oder VI. B. s. bei der folgenden Verbindung. — Krystalle. F: 163—165° (HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 464529; C. 1928 II, 1487; Frdl. 16, 2900). Leicht löslich in Chloroform + Ligroin, schwer in kaltem Wasser.**

4. **4,6(oder 2,6)-Dioxy-3-n-heptyl-benzoesäure, 4-n-Heptyl-resorcin-carbonsäure-(6 oder 2)  $C_{14}H_{20}O_4$ , Formel VI oder V. B. Neben 2,6(oder 4,6)-Dioxy-3-n-heptyl-benzoesäure beim Erhitzen von 2,4-Dioxy-1-n-heptyl-benzol mit festem Natriumäthylat in Kohlendioxid-Atmosphäre auf etwa 90° (HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 464529; C. 1928 II, 1487; Frdl. 16, 2900). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 109—110° (H.-LA R.). Schwer kalich in kaltem Chloroform + Ligroin und in kaltem Wasser (H.-LA R.). Hydrotropische Wirkung des Natriumsalzes: BLEYER, C. 1927 II, 1858. — Die wäsr. Lösung des Natriumsalzes wirkt hämolytisch und töt Dysenteriebazillen (Bl., Bio. Z. 181, 353). Verhalten des Natriumsalzes gegen Toxine und Eiweißantigene: Bl., C. 1927 II, 1858.**



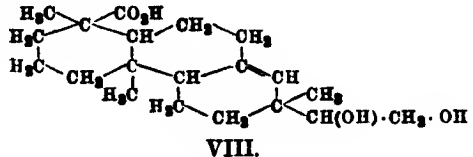
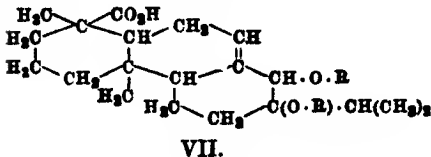
7. Oxy-carbonsäuren  $C_{30}H_{52}O_4$ .

1. **7.8-Dioxy-7.8-dihydro-abietinsäure**, „Dioxyabietinsäure“ vom Schmelzpunkt 153—154°  $C_{30}H_{52}O_4$ , Formel VII (R = H). Zur Konstitution vgl. Ruzicka, Sternbach, *Helv.* 23 [1940], 342, 355. — B. Bei der milden Oxydation von Abietinsäure (E II 9, 424) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0°, neben anderen Verbindungen (Ruzicka, Meyer, *Helv.* 6, 1100, 1105; Ru., Sternbach, *Helv.* 21 [1938], 574; St., *Roczniki Chem.* 19, 167; C. 1939 I, 4773). — Krystalle (aus Aceton). F: 152—153° (Zers.) (Ru., M.), 153—154° (kort.) (Ru., St.).

Diacetat  $C_{34}H_{54}O_6$ , Formel VII (R = CO·CH<sub>3</sub>). B. Neben einer isomeren (?) Verbindung vom Schmelzpunkt 240° beim Erhitzen von Dioxyabietinsäure vom Schmelzpunkt 153—154° mit Acetanhydrid auf 110—120° (Ruzicka, Meyer, *Helv.* 6, 1106). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei ca. 163° (Zers.).

2.  **$\alpha$ -Dioxy- $\alpha$ -dihydro-abietinsäure**, „Dioxyabietinsäure“ vom Schmelzpunkt 278°  $C_{30}H_{52}O_4 = C_{19}H_{39}(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von „Oxyabietinsäure“  $C_{30}H_{52}O_3$  (S. 173) mit alkal. Permanganat-Lösung und Behandlung der in Äther leichter löslichen Anteile der Reaktionsprodukte mit siedender methylalkoholischer Schwefelsäure oder methylalkoholischer Salzsäure (Rao, Simonsen, *J. Indian Inst. Sci.* [A] 9, 115; C. 1926 II, 2640). Aus „Trioxyabietinsäure“  $C_{30}H_{54}O_5$  (S. 331) durch Erhitzen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (R., S.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 278°. Sehr schwer löslich in Äther, Methanol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Eisessig. — Ammoniumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Silbersalz  $AgC_{30}H_{52}O_4$ . Käsiges Niederschlag. — Das Calcium-, Barium- und Bleisalz sind amorphe Pulver. — Das Acetylderivat (Prismen aus verd. Methanol) schmilzt bei 186°.

Methylester  $C_{31}H_{54}O_4 = C_{19}H_{39}(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der „Dioxyabietinsäure“ vom Schmelzpunkt 278° und Methyljodid (Rao, Simonsen, *J. Indian Inst. Sci.* [A] 9, 116; C. 1926 II, 2640). — Nadeln (aus Methanol). F: 144°.



3. **Dioxydihydrodextropimarsäure**, „Dioxydextropimarsäure“  $C_{30}H_{52}O_4$ , Formel VIII.

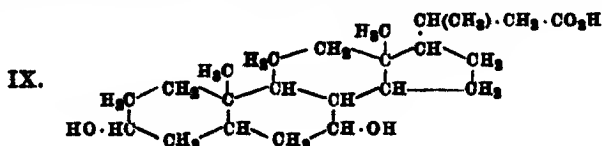
a) Niedrigerschmelzende Form  $C_{30}H_{52}O_4$ . B. Neben dem höherschmelzenden Isomeren bei gelinder Oxydation von Dextropimarsäure (E II 9, 433) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 10—15° (Ruzicka, Balas, A. 460, 205; B., *Č. čsl. Lékár. 7*, 331, 332; C. 1929 I, 2531; vgl. Levy, B. 61, 620, 621). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (Zers.) (Ru., B.; B.), 222—224° (L.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +6,8° (Alkohol; c = 4) (Ru., B.; B.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +24,4° (Alkohol; c = 0,3) (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff; ziemlich schwer löslich in verd. Natronlauge (Ru., B.; B.). — Ammoniumsalz. Gelatinös (Ru., B.; B.).

b) Höherschmelzende Form  $C_{30}H_{52}O_4$ . B. s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Nadeln. F: 239° (Zers.) (Ruzicka, Balas, A. 460, 207; B., *Č. čsl. Lékár. 7*, 331; C. 1929 I, 2531).

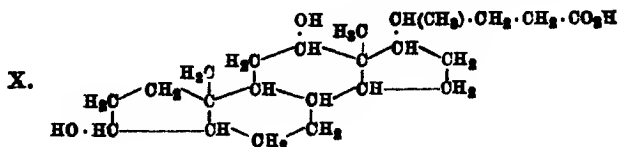
Diacetat der niedrigerschmelzenden Dioxydihydrodextropimarsäure  $C_{34}H_{54}O_6 = C_{18}H_{37}O_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von niedrigerschmelzender Dioxydihydrodextropimarsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 130° (Ruzicka, Balas, A. 460, 207; B., *Č. čsl. Lékár. 7*, 332; C. 1929 I, 2531). — Nadeln (aus Essigester). F: 235°. Fast unlöslich in Benzol.

8. Oxy-carbonsäuren  $C_{23}H_{38}O_4$ .

1. **3.7-Dioxy-norcholansäure**  $C_{23}H_{38}O_4$ , Formel IX, s. 4. Hauptabteilung. Sterine.

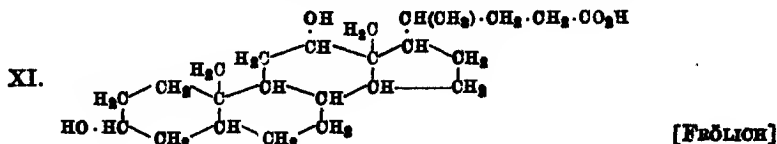


2. **Tetrahydrobrenzdesoxybilansäure**  $C_{24}H_{40}O_4$ , Formel X, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



9. Oxy-carbonsäuren  $C_{24}H_{40}O_4$ .

**3.12-Dioxy-cholansäure, Desoxycholansäure**  $C_{24}H_{40}O_4$ , Formel XI, und isomere Verbindungen, z. B. **3.6-Dioxy-cholansäure (Hydesoxycholansäure)** s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



### d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_{14}O_4$ .

1.  $\beta$ -[2.3-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.3-Dioxy-zimtsäure  $C_9H_{14}O_4$ , Formel I.

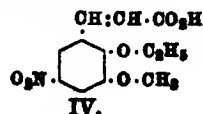
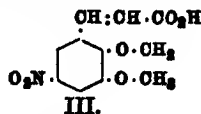
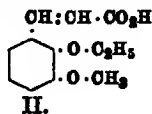
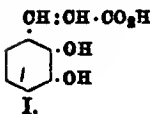
2.3-Dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (E I 211). B. Neben anderen Verbindungen beim Aufbewahren von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 128, 3174). Durch Kochen von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (HAWORTH, *Soc.* 1927, 2282; CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 223; *C.* 1929 II, 876). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 2.3-Dimethoxy-benzoesäure (P., ST.). Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man je nach den Bedingungen 5-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure und geringere Mengen 6-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 649, 651) oder 5.6(?) -Dinitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure (CH.).

3-Methoxy-2-äthoxy-zimtsäure  $C_9H_{14}O_4$ , Formel II. B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-zimtsäure.

2.3-Diäthoxy-zimtsäure  $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) 5-Nitro-2.3-diäthoxy-zimtsäure.

2.3-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 211). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 45–46° (RUHEMANN, *B.* 53, 276).  $KP_{15}$ : 184–185°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht unter Eiskühlung und folgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.3-Dimethoxy-phenylpropionsäure.

$\beta$ -Chlor-2.3-dimethoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_4Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen der alkoh. Lösung von 2.3-Dimethoxy-phenylpropionsäure mit Chlorwasserstoff (RUHEMANN, *B.* 53, 277). — Öl.  $KP_{15}$ : 190–191°. — Liefert beim Kochen mit Natrium in überschüssigem Phenol 2.3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxy-zimtsäure-äthylester.



5-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{11}O_6N$ , Formel III. B. Neben geringeren Mengen 6-Nitro-2.3-dimethoxy-zimtsäure durch Eintragen von 2.3-Dimethoxy-zimtsäure in Salpetersäure (D: 1,42) bei Zimmertemperatur (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 649, 651; vgl. CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 223; *C.* 1929 II, 876). Durch Erwärmen von 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (CH., PERKIN, *Soc.* 1923, 194). — Nadeln (aus Eisessig). F: 231° (CH., P.), 229° (R.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (R.).

bis 1118]

**5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-zimtsäure**  $C_{13}H_{13}O_6N$ , Formel IV auf S. 292. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Methoxy-2-äthoxy-zimtsäure (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°.

**5-Nitro-2,3-diäthoxy-zimtsäure**  $C_{15}H_{15}O_6N = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2,3-Diäthoxy-zimtsäure (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 652). — Prismen. F: 199°.

**5-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure-methylester**  $C_{13}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 194; vgl. *Ch.*, *J. indian chem. Soc.* 6, 224; *C.* 1929 II, 876). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

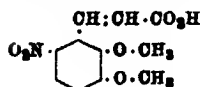
**5-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{14}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 5-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure in Alkohol (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 194). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (*Ch.*, *P.*), 111° (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 651).

**6-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_6N$ , Formel V. *B.* Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure durch Eintragen von 2,3-Dimethoxy-zimtsäure in Salpetersäure (D: 1,42) bei Zimmertemperatur (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 649, 651; CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 223; *C.* 1929 II, 876). In geringer Menge beim Erwärmen von 6-Nitro-2,3-dimethoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 212, 225; *C.* 1929 II, 876). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (*Ch.*). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung 6-Nitro-2,3-dimethoxy-benzaldehyd (*Ch.*).

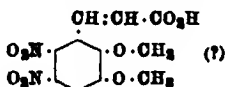
**Methylester**  $C_{13}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 150° (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 225; *C.* 1929 II, 876).

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 225; *C.* 1929 II, 876), 86° (RUBENSTEIN, *Soc.* 1926, 651).

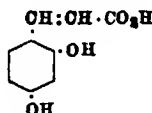
**5,6(?) -Dinitro-2,3-dimethoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{10}O_8N_2$ , Formel VI. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 2,3-Dimethoxy-zimtsäure unterhalb 0° (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 213, 223; *C.* 1929 II, 876). — Prismen (aus Alkohol). F: 198°. Färbt sich an der Luft gelb.



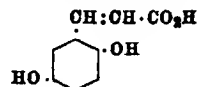
V.



VI.



VII.



VIII.

**2.  $\beta$ -[2,4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2,4-Dioxy-zimtsäure, Umbellsäure**  $C_9H_6O_4$ , Formel VII (H 434). Bildet nach LAMPE, Mitarb. (*Roczniki Chem.* 9, 453; *C.* 1929 II, 1916) Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 208—210°<sup>1)</sup>. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung bei 40—60° 7-Oxy-3,4-dihydro-cumarin (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 412).

**2,4-Dimethoxy-zimtsäure, 0,0-Dimethyl-umbellsäure**  $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (H 434). *B.* Die  $\alpha$ -Form und die  $\beta$ -Form entstehen beim Erwärmen von 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und 10%igem alkoholischem Ammoniak (RODIONOW, FEDOBOWA, *Ar.* 1928, 120). — Die  $\alpha$ -Form wandelt sich beim Umkrystallisieren in die  $\beta$ -Form um.

**2,4-Bis-carbomethoxyoxy-zimtsäure, Dicarbomethoxy-umbellsäure**  $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dioxy-zimtsäure mit Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 453; *C.* 1929 II, 1916). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 184—186°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Toluol, schwer in Benzol, Ligroin und heißem Wasser.

**2,4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid**  $C_{13}H_{11}O_7Cl = (CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot COCl$ . Sehr hygroskopische Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 87—89° (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 453; *C.* 1929 II, 1916). — Liefert mit Natriumacetessigester in siedendem Äther [2,4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester.

<sup>1)</sup> Vgl. indessen nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] PANDYA, SODEI, *C.* 1938 II, 2746; RAO, SASTRI, SESHADRI, *C.* 1939 II, 639.

3.  $\beta$ -[2,5-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2,5-Dioxy-zimtsäure  $C_9H_8O_4$ , Formel VIII auf S. 293.

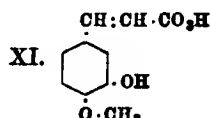
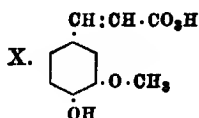
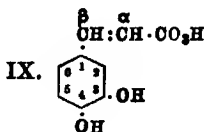
2,5-Dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 435). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäbr. Kalilauge an einer Quecksilber-Kathode 2,5-Dimethoxyhydrozimtsäure (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 411).

2,5-Bis-carbomethoxyoxy-zimtsäure  $C_{13}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 2,5-Dioxy-zimtsäure mit Chlorameisensäure-methylester in Natronlauge (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 456; C. 1929 II, 1916). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 184—186°.

2,5-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid  $C_{13}H_{11}O_7Cl = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Nadeln (aus Ligroin). F: 104—106° (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 456; C. 1929 II, 1916).

4.  $\beta$ -[3,4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3,4-Dioxy-zimtsäure, Kaffeesäure  $C_9H_8O_4$ , Formel IX (H 436; E I 212). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von Kaffeesäure abgeleiteten Namen gebraucht. — V. und B. Findet sich in violetten Mohnblütenblättern (KARRER, SCHWARZ, *Helv.* 11, 917). Entsteht beim Erwärmen von Digitalis-Extrakt mit Natronlauge (BOURCET, FOURTON, *Bl.* [4] 45, 776). In geringer Menge beim Erhitzen von Dicarbäthoxyprotocatechualdehyd mit Malonsäure und sehr wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 301; C. 1925 II, 1852). — Bei der Darstellung nach TIEMANN, NAGAI (*B.* 11, 657; H 436) verwendet man reinen Protocatechualdehyd und verseift die entstandene Diacetylkaffeesäure mit ca. 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2976). — Liefert mit Acetanhydrid in neutralisierter wäbriger Lösung bei 0° 3-Acetyl-kaffeesäure (P., St., *B.* 62, 2977). —  $NaBi(OH)C_6H_3O_4$ . Leicht löslich in Wasser (MASCHMANN, *Ar.* 1925, 725). Die wäbr. Lösung ist beständig gegen Natronlauge.

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure, Ferulasäure  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel X (H 436; E I 212). B. Beim Erwärmen von Vanillin (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1979) oder von Carbäthoxyvanillin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300; C. 1925 II, 1852) mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin. Beim Kochen von „Bios“ (aus Reiskleie) mit 30%iger Natronlauge (SUZUKI, HAMAMURA, *Pr. Acad. Tokyo* 4, 158; C. 1928 II, 1337). — F: 171° (R., SH.). Leicht löslich in Chloroform (Su., H.).



3-Oxy-4-methoxy-zimtsäure, Isoferulasäure, Hesperetinsäure  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel XI (H 437). B. Bei längerem Erwärmen von Isovanillin mit Malonsäure und Eisessig (MAUTNER, *J. pr.* [2] 104, 135). Durch Diazotieren von 3-Amino-4-methoxy-zimtsäure bei 40—50° und folgendes Erwärmen mit Kupfersulfat-Lösung (M., *J. pr.* [2] 104, 134). Durch Hydrolyse von Hesperidin (Syst. Nr. 4761 A) mit Barytwasser (ASAHINA, INUBUSE, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 11; C. 1929 I, 2420).

3,4-Dimethoxy-zimtsäure, Dimethylkaffeesäure  $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 437; E I 212). B. Beim Aufbewahren von Veratrumaldehyd mit alkoh. Kalilauge, neben Veratrumensäure und Veratrylalkohol (PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 948). Beim Erhitzen von Veratrumaldehyd mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak auf 100° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661; RODIONOV, FEDOROWA, *Ar.* 1928, 119) oder mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* 127, 1714; ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1979; RAY, *J. indian chem. Soc.* 4, 406; C. 1928 I, 1048). Durch Behandlung von Ferulasäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ROB., SH., *Soc.* 127, 1979). Zur Bildung durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium und nachfolgende Verseifung (H 437) vgl. VAN DUIN, *B.* 45, 348. — F: 183° (korr.) (VAN D.).

3-Methoxy-4-benzyloxy-zimtsäure  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Vanillinbenzyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 170° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 161; C. 1928 I, 1027). — Tafeln (aus Eisessig). F: 188—190°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in 5%iger Natronlauge bei 70—80° 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure.

**4-Oxy-3-acetoxy-zimtsäure, 3-Acetyl-kaffeesäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Kaffeesäure und Acetanhydrid bei 0° in neutralisierter Lösung (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2977). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in Äther.

**4-Methoxy-3-acetoxy-zimtsäure, Acetylisoferulasäure, Acetylhesperetinsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 437). *B.* Beim Erhitzen von Isovanillin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2977). Beim Erhitzen von Isoferulasäure mit Acetylchlorid und Eisessig (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 104, 136).

**3,4-Diacetoxy-zimtsäure, Diacetylkaffeesäure**  $C_{12}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 438; E I 212). Zur Bildung durch Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11 [1878], 656; s. H 436 im Artikel Kaffeesäure) vgl. PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2976.

**4-Oxy-3-benzoyloxy-zimtsäure, 3-Benzoyl-kaffeesäure**  $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Acetyl-4-benzoyl-kaffeesäure mit Eisessig und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2975, 2978). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. — Liefert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in kalter verdünnter Natronlauge 4-Acetyl-3-benzoyl-kaffeesäure.

**4-Acetoxy-3-benzoyloxy-zimtsäure, 4-Acetyl-3-benzoyl-kaffeesäure**  $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Benzoyl-kaffeesäure mit Acetanhydrid in kalter verdünnter Natronlauge (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2978). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Aceton, Äther und warmem Alkohol, schwer in heißem Wasser.

**3-Acetoxy-4-benzoyloxy-zimtsäure, 3-Acetyl-4-benzoyl-kaffeesäure**  $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Acetyl-kaffeesäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Aceton bei -15° (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2978). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 164°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit Salzsäure in verd. Essigsäure 3-Benzoyl-kaffeesäure.

**4-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-zimtsäure, Carbomethoxy-isoferulasäure, Carbomethoxy-hesperetinsäure**  $C_{12}H_{12}O_6 = CH_2 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Isoferulasäure mit Chlorameisensäuremethylester in 1 n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 333). — Kristalle (aus verd. Aceton). F: 223—224° (Zers.).

**4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-zimtsäure, Carbäthoxy-isoferulasäure, Carbäthoxy-hesperetinsäure**  $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SHINODA, KAWAGOE, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 119; *C.* 1929 I, 245). — Kristalle (aus Alkohol). F: 199°.

**3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-zimtsäure, Carbäthoxy-ferulasäure**  $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Carbäthoxyvanillin und Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin in Pyridin (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 7; *C.* 1929 I, 1942). — Nadeln. F: 188°.

**4-Methoxy-3-acetoxy-zimtsäure-methylester, Acetylisoferulasäure-methylester, Acetylhesperetinsäure-methylester**  $C_{12}H_{12}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Acetyl-kaffeesäure oder aus Acetylisoferulasäure durch Einw. von Diazomethan in Äther (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2977). — Blättchen (aus Alkohol). F: 116°. Löslich in Aceton, Chloroform, Äther und warmem Alkohol.

**3-Methoxy-4-acetoxy-zimtsäure-methylester, Acetylferulasäure-methylester**  $C_{12}H_{12}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetylferulasäure und Diazomethan in Äther (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2978). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und warmem Alkohol.

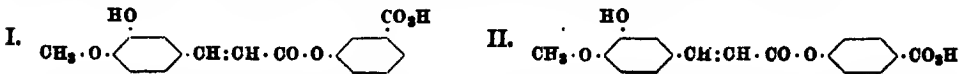
**3,4-Diacetoxy-zimtsäure-methylester, Diacetylkaffeesäure-methylester**  $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diacetylkaffeesäure und Diazomethan in Äther (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2976). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und warmem Alkohol.

**4-Methoxy-3-benzoyloxy-zimtsäure-methylester, Benzoylisoferulasäure-methylester, Benzoylhesperetinsäure-methylester**  $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Benzoyl-kaffeesäure und Diazomethan in Äther (PACSU, STIEBER, *B.* 62, 2979). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Methanol und warmem Alkohol.

**3,4-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester, Dimethylkaffeesäure-äthylester**  $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 438). Zur Bildung aus 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd und Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium (H 438) vgl. VAN DUIN, *R.* 45, 348. — F: 57° (korr.).

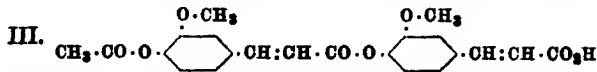
**[3-Oxy-4-methoxy-cinnamoyl]-[3-oxy-benzoessäure], Isoferuloyl-[3-oxy-benzoessäure]**  $C_{17}H_{14}O_6$ , Formel I. B. Analog Isoferuloyl-[4-oxy-benzoessäure] (s. u.) (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 335). — Krystalle (aus Aceton). F: 191—192°.

**Carbomethoxyisoferylolyl-[3-oxy-benzoessäure]**  $C_{19}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog Carbomethoxyisoferylolyl-[4-oxy-benzoessäure] (s. u.) (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 335). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 203—204°.



**[3-Oxy-4-methoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-benzoessäure], Isoferuloyl-[4-oxy-benzoessäure]**  $C_{17}H_{14}O_6$ , Formel II. B. Beim Aufbewahren von Carbomethoxyisoferylolyl-[4-oxy-benzoessäure] mit Pyridin und 1n-Ammoniak (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 335). — Krystalle (aus Aceton). F: 217—218°. Leicht löslich in heißem Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

**Carbomethoxyisoferylolyl-[4-oxy-benzoessäure]**  $C_{19}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Carbomethoxyisoferylolylchlorid in Aceton auf 4-Oxy-benzoessäure in kalter 1n-Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 334). — Krystalle (aus Aceton). F: 206—207°. Leicht löslich in warmem Aceton und Alkohol.



**[3-Methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-[4-oxy-3-methoxy-zimtsäure], Acetylferuloyl-ferulasäure**  $C_{23}H_{20}O_8$ , Formel III. B. Neben Acetylferulasäure beim Erhitzen von Vanillin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 22; *C.* 1927 I, 2068; II, 1021). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 250° (Zers.). — Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht Ferulasäure.

**Acetylferuloyl-ferulasäure-methylester**  $C_{25}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Acetylferuloyl-ferulasäure und Diazomethan in Äther (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 23; *C.* 1927 I, 2068; II, 1021). — Gelbliche Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 204—205,5°.

**[3,4-Dimethoxy-cinnamoyl]-anhydrid, Dimethylkaffeensäure-anhydrid**  $C_{22}H_{20}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO]_2O$ . B. Beim Kochen von 3,4-Dimethoxy-zimtsäure mit Acetanhydrid (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1979). — Nadeln (aus Essigester). F: 174—175°.

**3,4-Dimethoxy-cinnamoylchlorid, Dimethylkaffeensäure-chlorid**  $C_{11}H_{11}O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Gibt mit Phloroglucin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5,7-Dioxy-3',4'-dimethoxy-flavanon (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 5; *C.* 1929 I, 1941).

**3-Methoxy-4-acetoxy-cinnamoylchlorid, Acetylferuloylchlorid**  $C_{15}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von Acetylferulasäure mit Thionylchlorid (OGAWA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 23; *C.* 1927 I, 2068; II, 1021). — Bräunliche Krystalle (aus Benzol). F: 133—134°.

**4-Methoxy-3-carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbomethoxyisoferylolylchlorid, Carbomethoxyhesperetinsäure-chlorid**  $C_{19}H_{15}O_5Cl = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von Carbomethoxyisoferylolylchlorid mit Phosphor-pentachlorid und Phosphor-oxychlorid auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 106, 334). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°.

**4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbäthoxyisoferylolylchlorid, Carbäthoxyhesperetinsäure-chlorid**  $C_{19}H_{15}O_5Cl = C_6H_4 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Unbeständig (SHINODA, KAWAGUYE, *C.* 1929 I, 245). Gibt mit Phloroglucin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5,7,3'-Trioxy-4-methoxy-flavanon (Hesperetin; Syst. Nr. 2568).

**3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-cinnamoylchlorid, Carbäthoxyferuloylchlorid**  $C_{19}H_{15}O_5Cl = C_6H_4 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Liefert mit Phloroglucin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5,7,4'-Trioxy-3'-methoxy-flavanon (Homoeiodictyol; Syst. Nr. 2568) und eine bei 233° schmelzende gelbe Verbindung (vielleicht 2,4-Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-phloroglucin) (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 7; *C.* 1929 I, 1942).

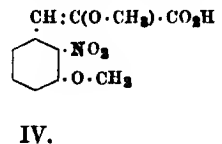
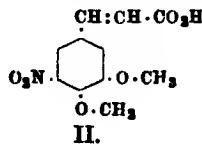
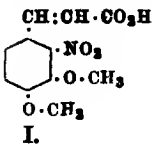
**3,4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid, Dicarbomethoxykaffeensäure-chlorid**  $C_{19}H_{11}O_7Cl = (CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COCl$  (E I 213). Liefert mit Phloroglucin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2,4-Bis-[3,4-dioxy-cinnamoyl]-phloroglucin (E II 8, 611) und 5,7,3',4'-Tetraoxy-flavanon (Eriodictyol; Syst. Nr. 2568) (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 5, 7; *C.* 1929 I, 1941, 1942).

**3.4-Bis-carbäthoxy-cinnamoylchlorid, Dicarbäthoxykaffeensäure-chlorid**  $C_{15}H_{11}O_4Cl = (C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Reagiert mit Phloroglucin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol analog der vorangehenden Verbindung (SEKODA, SATO, C. 1929 I, 1942).

**4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure-amid, Ferulasäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Acetylferuloylchlorid mit Ammoniumcarbonat auf  $100^\circ$  (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 192; C. 1928 I, 1030). — Kristalle (aus Benzol). F:  $150-151^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Äther und Benzol, löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$ . Grünlichgelbe Tafeln. F:  $172^\circ$  (Zers.). —  $C_{10}H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Grünlichgelbe Tafeln. F:  $184^\circ$  (Zers.). —  $C_{10}H_{11}O_3N + NH_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $156^\circ$  (Zers.).

**2-Nitro-3.4-dimethoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_5N$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 2-Nitroveratrumaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin auf dem Wasserbad (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 932). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Nitroveratrumaldehyd mit Acetanhydrid und den Natriumsalzen der 6-Methoxy-3-äthyl-phenylelessigsäure (G., V., *Soc.* 1928, 931) oder der 2.5-Dimethoxy-phenylelessigsäure (G., V., *Soc.* 1928, 1482). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei  $217^\circ$ ; F:  $229^\circ$ .

**5-Nitro-3.4-dimethoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_5N$ , Formel II. B. Durch längeres Erhitzen von 5-Nitroveratrumaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf  $180^\circ$  (SONN, B. 58, 1108). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F:  $161^\circ$ . Leicht löslich in Essigester, Eisessig und Alkohol, mäßig in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser.



**5.  $\beta$ -[3.5-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.5-Dioxy-zimtsäure**  $C_9H_6O_4$ , Formel III. B. Man dampft eine alkoh. Lösung von 3.5-Dioxy-benzaldehyd, Malonsäure und Piperidin auf dem Wasserbad ein und erwärmt bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 110, 126). Durch katalytische Hydrierung von 3.5-Diacetoxybenzoylchlorid, Erhitzen des entstandenen Aldehyds mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Verseifung der erhaltenen 3.5-Diacetoxy-zimtsäure mit Sodalösung (ASAHINA, MATSUZAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 509, S. 2; C. 1925 I, 1713; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 51). — Nadeln mit  $0.5H_2O$  (aus Wasser). F:  $245-246^\circ$  (MAU.),  $244-245^\circ$  (A., MATS.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in heißem Benzol (MAU.); leicht löslich in Äther und heißem Wasser (A., MATS.). Gibt mit Eisenchlorid eine gelbliche, mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Färbung (A., MATS.).

**3-Oxy-5-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 3-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd in Alkohol mit Malonsäure in Gegenwart von Piperidin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 116, 319). — Nadeln (aus Wasser). F:  $198-199^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und warmem Wasser.

**3.5-Dimethoxy-zimtsäure**  $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ASAHINA, MATSUZAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 509, S. 1; C. 1925 I, 1713; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 51) oder mit Malonsäure und Piperidin in Alkohol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 110, 127). Aus 3.5-Dioxy-zimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (A., MATS.). — Nadeln (aus Wasser). F:  $175-176^\circ$  (MAU.),  $174^\circ$  (A., MATS.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Wasser (MAU.). — Verharzt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure (A., MATS.).

**6.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2.  $\alpha$ -Dioxy-zimtsäure**  $C_9H_6O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

**2-Oxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure,  $\alpha$ -Phenylsulfon-cumarinsäure**  $C_{10}H_{10}O_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . — Kaliumsalz  $KC_{10}H_{10}O_3S$ . B. Beim Erhitzen von 3-Phenylsulfon-cumarin (Syst. Nr. 2511) mit 10%iger Kalilauge (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 173).

**2-Oxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril**  $C_{10}H_{10}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 438). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zeigen keine Fluoreszenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 186).

**2-Oxy- $\alpha$ -p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril**  $C_{10}H_{12}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 438). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zeigen keine Fluoreszenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 186).

7.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 3- $\alpha$ -Dioxy-zimtsäure  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

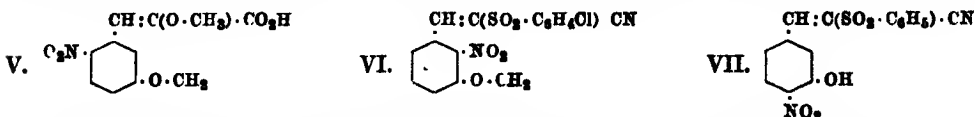
2-Nitro-3- $\alpha$ -dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{11}O_6N$ , Formel IV auf S. 297. B. Man kocht das Kaliumsalz der 2-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure (Syst. Nr. 1403) mit Dimethylsulfat in absol. Alkohol und verseift das Reaktionsprodukt mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 334). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202° (Zers.). — Die Alkalisalze sind gelblich.

6-Nitro-3- $\alpha$ -dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{11}O_6N$ , Formel V. B. Man kocht das Natriumsalz der 6-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Dimethylsulfat in absol. Alkohol und verseift das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 330). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 198—200° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

Methylester  $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 113—114° (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 331).

Äthylester  $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 74,5° (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 331).

3-Acetoxy- $\alpha$ - $p$ -tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Kondensation von  $p$ -Tolylsulfon-essigsäure-nitril mit 3-Oxybenzaldehyd bei Wasserbadtemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 187). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134°.



2-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2ClS$ , Formel VI. B. Beim Erwärmen von [4-Chlor-phenylsulfon]-acetonitril mit 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 234). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 202°.

2-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2BrS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von [4-Brom-phenylsulfon]-acetonitril mit 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 235). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Färbt sich beim Aufbewahren oberflächlich goldgelb.

2-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ - $p$ -tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von  $p$ -Tolylsulfon-essigsäure-nitril mit 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 234). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 209°.

2-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von [2-Methoxy-phenylsulfon]-acetonitril mit 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von wenig Pyridin (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 235). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 193°.

4-Nitro-3-oxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2S$ , Formel VII. B. Durch Erwärmen von Phenylsulfonacetonitril mit 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 222). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

4-Nitro-3-oxy- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2ClS = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 223). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

4-Nitro-3-oxy- $\alpha$ -[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2BrS = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 223). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183°.

4-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Bei kurzem Erhitzen von [4-Chlor-phenylsulfon]-acetonitril mit 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd und etwas Pyridin in Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 228). — Gelbe Blättchen. F: 206°.

4-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2BrS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 228).

4-Nitro-3-oxy- $\alpha$ - $p$ -tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $p$ -Tolylsulfon-essigsäure-nitril und 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 222). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.



4-Nitro-3-methoxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{11}H_{14}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 228). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

4-Nitro-3-oxy-α-[β-naphthylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{15}H_{12}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 223). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

4-Nitro-3-oxy-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{12}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-acetonitril und 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 224). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak.

4-Nitro-3-oxy-α-[4-äthoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{14}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetonitril und 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 224). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

4-Nitro-3-acetoxy-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{18}H_{14}O_7N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-3-oxy-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril mit Acetanhydrid (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 224). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 156—157°.

6-Nitro-3-oxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{15}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Alkohol (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°.

6-Nitro-3-acetoxy-α-[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{11}O_6N_2ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Durch Kondensation von [4-Chlor-phenylsulfon]-acetonitril mit 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Pyridin in siedendem Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 226). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 130—131°.

6-Nitro-3-acetoxy-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{18}H_{14}O_7N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und [2-Methoxy-phenylsulfon]-acetonitril durch längeres Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad oder durch Erwärmen mit etwas Pyridin in Alkohol und nachfolgendes Behandeln mit Acetanhydrid (TRÖGER, FROMM, *J. pr.* [2] 111, 227). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142—143°.

8. α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4.α-Dioxy-zimtsäure  $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

4-Oxy-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{15}H_{11}O_5NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 439). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zeigen keine Fluorescenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 187).

4-Oxy-α-[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{15}H_{10}O_5NClS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$  (H 439). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zeigen keine Fluorescenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 187).

4-Methoxy-α-[3-nitro-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{14}H_{15}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von [3-Nitro-phenylsulfon]-acetonitril mit Anisaldehyd und wenig Natronlauge in wäbr. Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] 101, 157). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

4-Oxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{15}O_5NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 439). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zeigen keine Fluorescenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 187).

4-Methoxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_6NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 439). Löslich in Alkohol und konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz, in Eisessig mit schwach gelber Fluorescenz (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 187).

9. 4.5-Dioxy-2-vinyl-benzoesäure, 4.5-Dioxy-styrol-carbonsäure-(2)  $C_8H_8O_4$ , Formel I auf S. 300 (R und R' = H).

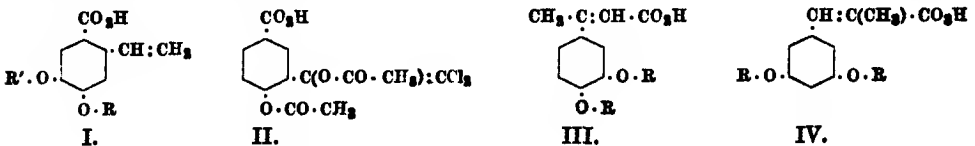
4.5-Dimethoxy-2-vinyl-benzoesäure  $C_{11}H_{12}O_6$ , Formel I auf S. 300 (R und R' = CH<sub>3</sub>). *B.* Man oxydiert „Tetramethyl-occlaurimethin B“ (4.5.4'-Trimethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-stilben, Syst. Nr. 1870) mit Kaliumpermanganat in Aceton, behandelt die entstandene Aminocarbonsäure mit Dimethylsulfat und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 56; *C.* 1928 II, 55). — Nadeln (aus Chloroform). F: 184°. Leicht löslich in warmem

Äther und in Aceton, schwer in Wasser. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle 4.5-Dimethoxy-2-äthyl-benzoesäure.

**4-Methoxy-5-äthoxy-2-vinyl-benzoesäure**  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel I ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ ). *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus „Methyl-triäthyl-coclaurimethin“ (4-Methoxy-5.4'-diäthoxy-2-[ $\beta$ -methyläthylamino-äthyl]-stilben, Syst. Nr. 1870) (H. KONDO, T. KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 166, 167; *C.* 1929 I, 1112). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, löslich in Äther, Methanol und Alkohol. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle 4-Methoxy-5-äthoxy-2-äthyl-benzoesäure.

10. **4-Oxy-3-[ $\alpha$ -oxy-vinyl]-benzoesäure, 6. $\alpha$ -Dioxy-styrol-carbonsäure-(3)**  $C_9H_8O_4 = CH_2:C(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ .

**4-Acetoxy-3-[ $\beta$ . $\beta$ -dichlor- $\alpha$ -acetoxy-vinyl]-benzoesäure,  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor-6. $\alpha$ -diacetoxy-styrol-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_{10}O_6Cl_2$ , Formel II. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-3-dichloracetyl-benzoesäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CHATTAWAY, CALVET Y PRATS, *Soc.* 1927, 691). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—196°.



**2. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_{10}O_4$ .**

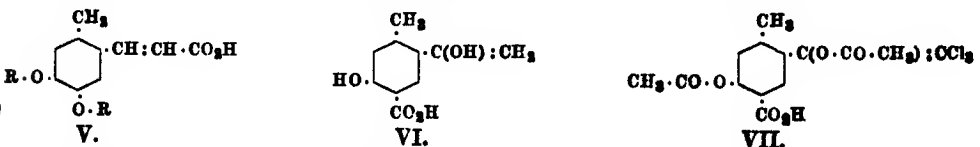
1. **2-[3.4-Dioxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]-crotonsäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel III ( $R = H$ ).

**3.4-Dimethoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-crotonsäure,  $\beta$ -Veratryl-crotonsäure**  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel III ( $R = CH_3$ ). *B.* Neben einer nicht näher untersuchten, bei 90—95° schmelzenden stereoisomeren Säure (?) bei der Verseifung des Äthylesters mit wässrig-alkoholischer Kalilauge (KOEFLI, PERKIN, *Soc.* 1928, 2996). — Prismen (aus Benzol). F: 138° bis 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure nimmt beim Aufbewahren grünliche Fluorescenz an. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Natronlauge bei 85—90°  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-buttersäure.

Äthylester  $C_{14}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-buttersäure-äthylester (E II 8, 299, Z. 5 v. o.) durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (KOEFLI, PERKIN, *Soc.* 1928, 2995). — Prismen (aus Ligroin). F: 51—52°.  $Kp_{10}$ : 195—196°. — Verhalten bei der Verseifung s. o. bei der freien Säure.

2. **1-[3.5-Dioxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[3.5-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.5-Dioxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel IV ( $R = H$ ).

**3.5-Dimethoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel IV ( $R = CH_3$ ). *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumpropionat im Rohr auf 150—160° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 107, 108). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 153—154°. — Läßt sich fast unzersetzt destillieren. Das Calciumsalz verkohlt beim Erhitzen.



3.  **$\beta$ -[4.5-Dioxy-2-methyl-phenyl]-acrylsäure, 4.5-Dioxy-2-methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel V ( $R = H$ ).

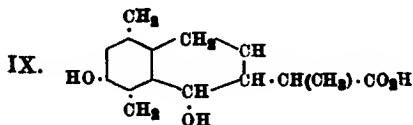
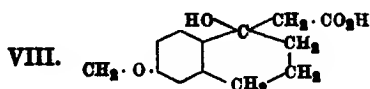
**$\beta$ -[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenyl]-acrylsäure, 4.5-Dimethoxy-2-methyl-zimtsäure**  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel V ( $R = CH_3$ ). *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 180° (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2110). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 117°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Wasser.

4. 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-vinyl]-benzoesäure, 4. $\alpha$ -Dioxy-2-methyl-styrol-carbonsäure-(5)  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel VI auf S. 300.

6-Acetoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ -dichlor- $\alpha$ -acetoxy-vinyl]-benzoesäure,  $\beta$ , $\beta$ -Dichlor-4. $\alpha$ -diacetox-2-methyl-styrol-carbonsäure-(5)  $C_{14}H_{12}O_6Cl_2$ , Formel VII auf S. 300. B. Durch Acetylierung von 6-Oxy-4-methyl-3-dichloracetyl-benzoesäure (Syst. Nr. 1404) (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 266). — Krystalle (aus Chloroform). F: 216—217° (Zers.).

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$ .

1-Oxy-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1), 6-Methoxy-tetralol-(1)-essigsäure-(1)  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel VIII. Gibt bei der Wasserabspaltung 2 isomere Säuren  $C_{12}H_{14}O_3$  (F: 75—76° und 182—183°), die sehr leicht Kohlendioxyd abspalten (GÖRTZ, zit. bei SCHROETER, *B.* 58, 715 Anm. 10).

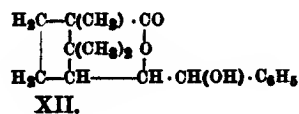
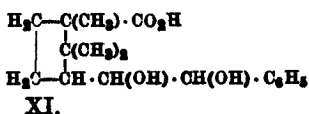
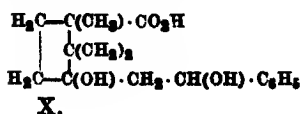


### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$ .

Desmotroposantoninsäure, Isodesmotroposantoninsäure und Lävodesmotroposantoninsäure  $C_{15}H_{20}O_4$  (H 441). Diese Verbindungen sind auf Grund von Untersuchungen über die Konstitution des Desmotroposantonins (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1930, 1110; TCHITSCHIBARIN, SCHTSCHUKINA, *B.* 63 [1930], 2793) als stereoisomere  $\alpha$ -[1.7-Dioxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäuren  $C_{15}H_{20}O_4$  (Formel IX) zu formulieren.

### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{24}O_4$ .

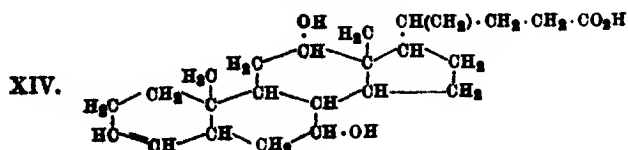
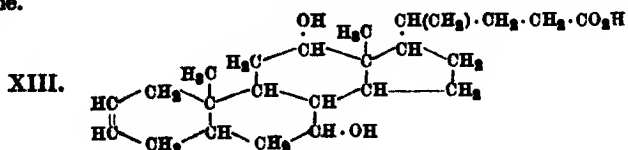
1. 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentanol-(3)-carbon-säure-(1)  $C_{17}H_{24}O_4$ , Formel X. B. Aus dem Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\beta$ -brom- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentanol-(3)-carbon-säure-(1) (Syst. Nr. 2464) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, SULGER, *Helv.* 6, 442). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin, schwer in Wasser. — Beständig gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung.



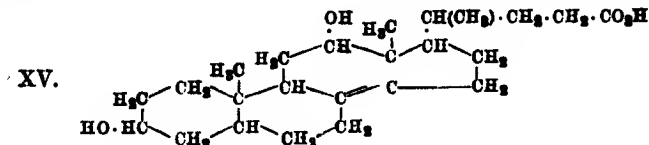
2. 1.2.2-Trimethyl-3-[ $\alpha$ , $\beta$ -dioxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbon-säure-(1)  $C_{17}H_{24}O_4$ , Formel XI. Vgl. das entsprechende Lacton (Formel XII; Syst. Nr. 2511).

### 6. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{32}O_4$ .

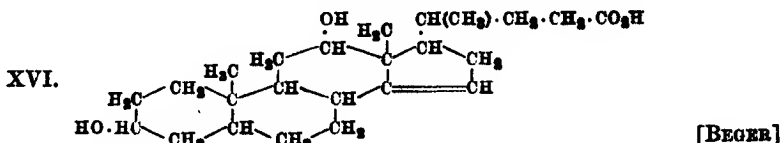
1. 7.12-Dioxy- $\Delta^8$ -cholensäure  $C_{24}H_{32}O_4$ , Formel XIII oder XIV, s. 4. Haupt-  
abteilung, Sterine.



2.  $\alpha$ -Apocholelsäure  $C_{24}H_{38}O_4$ , Formel XV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



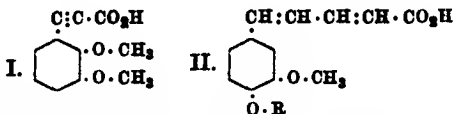
3. 3,12-Dioxy- $\Delta^{14}$ -cholelsäure  $C_{24}H_{38}O_4$ , Formel XVI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



e) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_4$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_7H_8O_4$ .

2,3-Dimethoxy-phenylpropioisäure  $C_{11}H_{10}O_4$ , Formel I. B. Aus 2,3-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester durch Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht unter Eiskühlung und Kochen des erhaltenen roten Öls mit 3 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol (RUHEMANN, B. 53, 277). — Prismen (aus Petroläther). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther. — Gibt mit alkoh. Salzsäure  $\beta$ -Chlor-2,3-dimethoxy-zimtsäure-äthylester.



2. Oxy-carbonsäuren  $C_{11}H_{10}O_4$ .

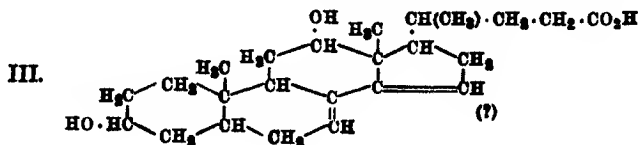
4-Oxy-3-methoxy-cinnamylidenessigsäure  $C_{13}H_{12}O_4$ , Formel II (R = H). B. Durch kurzes Erhitzen von 3-Methoxy-4-methoxymethoxy-cinnamylidenessigsäure mit Essigsäure und Salzsäure (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 183; C. 1928 I, 1030). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 193—194° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine goldbraune Färbung.

3-Methoxy-4-methoxymethoxy-cinnamylidenessigsäure  $C_{14}H_{12}O_5$ , Formel II (R =  $CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ ). B. In geringer Menge beim Erhitzen von 3-Methoxy-4-methoxymethoxy-zimtaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 182; C. 1928 I, 1029). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 145,5—146,5°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Essigsäure und Salzsäure 4-Oxy-3-methoxy-cinnamylidenessigsäure. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine goldbraune Färbung.

3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-cinnamylidenessigsäure  $C_{15}H_{12}O_6$ , Formel II (R =  $CO_2 \cdot C_2H_5$ ). B. Aus 4-Oxy-3-methoxy-cinnamylidenessigsäure und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 183; C. 1928 I, 1030). — F: 143° bis 145°.

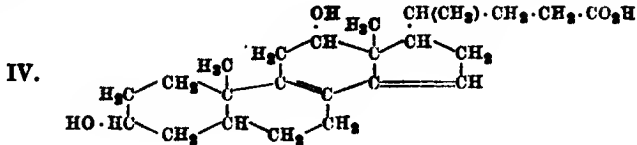
3. Oxy-carbonsäuren  $C_{24}H_{38}O_4$ .

1. 3,12-Dioxy- $\Delta^{14}$ -choleliensäure (?)  $C_{24}H_{38}O_4$ , Formel III, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



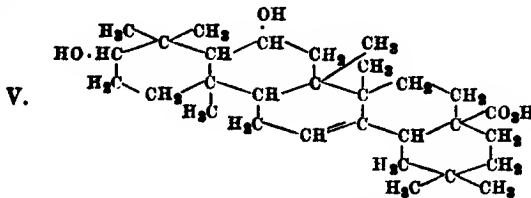
bis 1117]

2. **3.12-Dioxy- $\Delta^{8(9)-14}$ -choladiensäure (?)**  $C_{24}H_{36}O_4$ , Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{48}O_4$ .

1. **d-Sumaresinolsäure**  $C_{30}H_{48}O_4$ , Formel V. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEB, ZINKE, *M.* **39** [1918], 220; WINTERSTEIN, EGLI, *H.* **202** [1931], 208; RUZICKA, FURTER, *Helv.* **15** [1932], 473, 478; zur Konstitution vgl. außerdem Z., L., *M.* **39**, 634; RU., HÖSLI, ERMANN, *Helv.* **17** [1934], 444; RU., Mitarb., *Helv.* **26** [1943], 2283; RU., NORYMBERSKI, JEGGER, *Helv.* **28** [1945], 380 sowie die Angaben zur Konstitution der Oleanolsäure (S. 198) und des Hederagenins (S. 305).



V. In der Sumatra-Benzoe (von *Styrax Benzoin Dryand.*; vgl. A. TSCHIRCH, E. STOCK, *Die Harze*, Bd. II [Berlin 1935], S. 2) (LÜDY, *Ar.* **231** [1893], 61; LIEB, ZINKE, *M.* **39** [1918], 220). — Zur Isolierung aus Sumatra-Benzoe extrahiert man mit siedendem Äther (LIEB, Z., *M.* **39**, 223) oder mit siedendem Alkohol (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **26** [1943], 2289), erwärmt die Extrakte mit wässriger und wässrig-alkoholischer Natronlauge, kristallisiert das erhaltene Natriumsalz aus mit Äther gesättigter wässriger Lösung um und säuert an (LIEB, Z., *M.* **39**, 223, 226; RU., Mitarb.); zur Isolierung vgl. a. WINTERSTEIN, EGLI, *H.* **202** [1931], 214. — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Dioxan). Die lufttrockene Substanz enthält 1  $H_2O$  (LIEB, Z., *M.* **39**, 227). Die wasserfreie Verbindung zeigt Schmelzpunkt  $298-299^\circ$  (unkorr.) (LIEB, Z., *M.* **39**, 227),  $298^\circ$  (korr.) (RU., FURTER, *Helv.* **15** [1932], 478),  $295^\circ$  (korr.; Berlblock) (W., E., *H.* **202**, 214);  $[\alpha]_D^{25} +51,6^\circ$  (absol. Alkohol;  $c = 1,6$ ) (LIEB, Z., *M.* **39**, 228);  $[\alpha]_D +54,0^\circ$  (Chloroform;  $c = 1,3$ ) (RU., Mitarb., *Helv.* **26**, 2289). Leicht löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Chloroform und in heißem Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroin (LIEB, Z., *M.* **39**, 226). Leicht löslich in heißer verdünnter Natronlauge, Sodaaflösung und Ammoniak (LIEB, Z.). — Wird durch Chromessigsäure zu einer Säure  $C_{27}H_{46}O_4$  (s. u.) oxydiert (Z., *M.* **40** [1919], 277). — Die gelb fluoreszierende Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte orange, in der Wärme rotorange (LIEB, Z., *M.* **39**, 227). Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine violette Lösung, die beim Aufbewahren erst blau, dann grün wird und gelbe Fluoreszenz annimmt; beim Schütteln mit Chloroform und Schwefelsäure färbt sich das Chloroform hellviolett, die Schwefelsäure erst orangerot, dann rot und fluoresciert gelb (LIEB, Z., *M.* **39**, 227). — Natriumsalz  $NaC_{27}H_{46}O_4 + 4H_2O$ . Nadeln (aus der mit Äther versetzten sodaalkalischen Lösung). Leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser; die wässr. Lösung trübt sich sofort infolge Hydrolyse (LIEB, Z., *M.* **39**, 226).

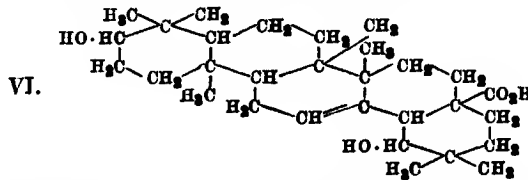
Säure  $C_{27}H_{46}O_4$ . B. Durch Oxydation von d-Sumaresinolsäure mit Chromessigsäure auf dem Wasserbad (ZINKE, *M.* **40**, 278, 279). — Prismen mit 1  $C_6H_6$  (aus Benzol); das Krystallbenzol wird vollständig erst im Vakuum bei  $150^\circ$  abgegeben (Z.). Krystallographische Untersuchung: SCHULZ bei Z., DERMAL, *M.* **41**, 440. F:  $260-261^\circ$  (unkorr.) (Z.). Löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform und in warmem Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Petroläther; unlöslich in verd. Alkalilösungen (Z.). Löst sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen mit citronengelber Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid eine gelbe Färbung. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Chloroform färbt sich die Schwefelsäureschicht gelb, das Chloroform bleibt farblos. — Bariumsalz  $Ba(C_{27}H_{46}O_4)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Löslich in siedendem Alkohol mit alkal. Reaktion, unlöslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser hydrolysiert (Z.).

d-Sumaresinolsäure-methylester  $C_{31}H_{48}O_4 = (HO)_2C_{27}H_{46} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-Sumaresinolsäure durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol (LIEB, ZINKE, *M.* **39** [1918], 229) oder durch Behandeln mit Diazomethan in Äther (WINTERSTEIN, EGLI,

H. 202 [1931], 215). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 215—216° (unkorr.) (L., Z.), 220—221° (korr.; Beriblock) (W., E.). Ist in Chloroform-Lösung rechtsdrehend (W., E.).

d-Sumaresinolsäure-Äthylester  $C_{22}H_{42}O_4 = (HO)_2C_{20}H_{40} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid in Alkohol (LIEB, ZINKE, M. 89 [1918], 229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207—208° (unkorr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. d-Siarestinolsäure  $C_{30}H_{48}O_4$ , Formel VI. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ZINKE, LIEB, M. 89 [1918], 96, 631; REINITZER, Ar. 259, 2; WINTERSTEIN, EGLL, H. 202 [1931], 208; RUZICKA, Mitarb., Helv. 15 [1932], 450; RU., FURTER, Helv. 15, 473; RU., HÖSLI, EHMANN, Helv. 17 [1934], 444; RU., Mitarb., Helv. 26 [1943], 1219, 1220 sowie die Angaben zur Konstitution der Oleanolsäure (S. 198) und des Hederagenins (S. 305).



V. In der Siam-Benzoe (von *Styrax tonkinense* Craib.; vgl. A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, Bd. II [Berlin 1935], S. 2) (LÜDY, Ar. 221 [1893], 470; REINITZER, Ar. 252 [1914], 342; 259, 2; 264, 132; ZINKE, LIEB, M. 89 [1918], 97). — Zur Isolierung erwärmt man Siam-Benzoe mit 6%iger Natronlauge, kristallisiert die ungelösten Anteile aus Alkohol um und versetzt die alkoh. Lösung des Natriumsalzes mit verd. Salzsäure (ZINKE, LIEB, M. 89, 99; vgl. REI., Ar. 259, 2). Man löst Siam-Benzoe in Methanol und gießt die Lösung unter Rühren in viel 8%ige Natronlauge, kristallisiert das ausgeschiedene Natriumalkal aus Aceton + verd. Natronlauge um, zerlegt mit Eisessig und kristallisiert aus Chloroform + Alkohol (WINTERSTEIN, EGLL, H. 202, 210). Reindarstellung durch wiederholtes Umkristallisieren der Verbindung mit Essigsäure (s. u.) aus Alkohol: RUZICKA, FURTER, Helv. 15 [1932], 476. — Prismen (aus Alkohol). F: 292° (korr.) (RU., F.).  $[\alpha]_D^{25} = +27,3^\circ$  (Methanol;  $c = 1,5$ ) (Z., L., M. 89, 102);  $[\alpha]_D^{25} = +37,8^\circ$  (Alkohol;  $c = 1,5$ ) (REI., Ar. 259, 3);  $[\alpha]_D^{25} = +98,5^\circ$  (2 Tle. Chloroform + 1 Tl. Alkohol;  $c = 1$ ) (W., E., H. 202, 211). Leicht löslich in kalter Essigsäure und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Xylol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (REI.). Ziemlich leicht löslich in gesättigter wässriger Natriumsalicylat-Lösung (REI.). Leicht löslich in wässrig-alkoholischer Kalilauge, schwer in heißer wässriger Kalilauge und Ammoniak; wird durch heiße Natronlauge in das unlösliche Natriumsalz übergeführt (REI.).

Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure auf dem Wasserbad eine Säure  $C_{27}H_{40}O_4$  (1-Prabangsäure, S. 305) (ZINKE, LIEB, M. 89 [1918], 633, 636; Z., M. 42, 450; REINITZER, Ar. 259, 6). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht eine Säure  $C_{21}H_{30}O_5$  (S. 305) (Z., M. 42, 451). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs gelb, später kirschrot mit gelber Fluorescenz; Lösungen in Alkohol oder Essigsäure färben sich auf Zusatz von Schwefelsäure kirschrot (REINITZER, Ar. 259, 4; vgl. ZINKE, LIEB, M. 89, 101). Beim Unterschichten der Lösung in Acetanhydrid mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Lösung blutrot, die Säure kirschrot; beim Vermischen erhält man erst eine rotbraune, dann eine schmutziggelbe Färbung (REI.). Beim Schütteln der Chloroform-Lösung mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Schwefelsäure erst gelb, nach einigen Stunden blutrot, während das Chloroform farblos bleibt (REI.; vgl. Z., L.).

Natriumsalz  $NaC_{29}H_{46}O_4 + 8H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol); das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. F: 335—336° (unkorr.) (ZINKE, LIEB, M. 89 [1918], 99). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser; löst sich etwas in nicht zu starker Natronlauge (REINITZER, Ar. 259, 5).  $[\alpha]_D^{25} = +35,0^\circ$  (wasserfreies Salz in absol. Alkohol;  $c = 2,3$ ) (Z., L., M. 89, 99, 100). Wird durch Wasser schon in der Kälte hydrolysiert (R., Ar. 259, 5). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., Ar. 259, 5). — Silbersalz  $AgC_{29}H_{47}O_4$ . Amorphes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; versetzt sich beim Kochen in diesen Lösungsmitteln (Z., L., M. 89, 633, 634).

Verbindung von d-Siarestinolsäure mit Essigsäure („Siarestinolsäure-essigsäure“)  $C_{30}H_{48}O_4 + C_2H_4O_2$ . B. Beim Behandeln von d-Siarestinolsäure mit 70%iger oder stärkerer Essigsäure (ZINKE, LIEB, M. 89 [1918], 102; Z., DERZMAL, M. 41, 437 Anm.; REINITZER, Ar. 259, 4). — Tafeln (aus Eisessig). Krystallographische Untersuchungen: BRUCK, Ar. 259, 4; SCHULZ bei Z., DERZMAL, M. 41, 429, 437. Wird im Schmelzpunktröhrchen bei 174° undurchsichtig; F: 279° (R.), 280—281,5° (unkorr.) (Z., L.). — Zerfällt beim Erhitzen

im Vakuum auf 160—170° (Z., L.; R.) und beim Lösen in organischen Lösungsmitteln (Z., L.) in die Komponenten; wird durch Wasser nicht verändert (Z., L.).

Säure  $C_{27}H_{40}O_5 = C_{25}H_{30}O_4 \cdot CO_2H$ . Bezeichnung als 1-Prabangssäure: REINITZER, *Ar.* 259, 4. — Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (ZINKE, LIEB, *M.* 39 [1918], 638). — B. Durch Oxydation von d-Siaresinolsäure mit Chromessigsäure auf dem Wasserbad (Z., L., *M.* 39, 633, 636; Z., *M.* 42, 450; R., *Ar.* 259, 6). — Tafeln (aus Chloroform), Prismen (aus Eisessig + wenig Wasser). Rhombisch (SCHULZ, *M.* 41, 438). F: 317° (unkorr.);  $[\alpha]_D^{20}$ : —193,8° (Chloroform; c = 3,5) (Z., L., *M.* 39, 637, 638). Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in siedendem Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser (Z., L.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen orangerot und fluoreszierend (Z., L.). Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine gelbe, intensiv grünlich fluoreszierende Lösung; beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Chloroform färbt sich die Säure erst citronengelb, dann orangerot, das Chloroform bleibt farblos (Z., L.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur eine Säure  $C_{21}H_{26}O_4$  (s. u.) (Z., *M.* 42, 451). — Kaliumsalz  $KC_{27}H_{39}O_5 + 3,5 H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aceton (Z., L., *M.* 39, 638). Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert.

1-Prabangssäure-methylester  $C_{29}H_{42}O_5 = C_{28}H_{38}O_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 1-Prabangssäure (s. o.) in siedendem Äther (ZINKE, LIEB, *M.* 39 [1918], 639). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 186—187° (unkorr.).

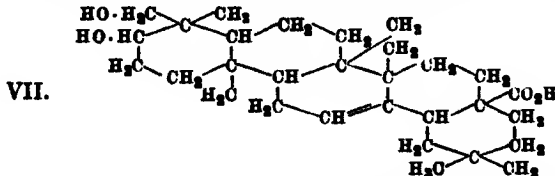
Säure  $C_{21}H_{26}O_4$ . B. Durch Oxydation von d-Siaresinolsäure mit Chromschwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINKE, *M.* 42, 451). Aus 1-Prabangssäure (s. o.) bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (Z., *M.* 42, 450). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 285—286° (unkorr.; Zern.). Unlöslich bzw. schwer löslich in Äther, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, heißem Eisessig und Ammoniak. Löst sich in kalter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

d-Siaresinolsäure-methylester  $C_{31}H_{40}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{45} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-Siaresinolsäure durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (ZINKE, LIEB, *M.* 39, 634) oder durch Behandeln mit Diazomethan in Äther (WINTERSTEIN, EGLI, *H.* 202 [1931], 211). — Tafeln (aus Petroläther), F: 169—170° (unkorr.) (Z., L.); Tafeln (aus Methanol + Äther), F: 180—181° (korr.) nach Trocknen im Vakuum bei 120° (W., E.); Nadeln oder Krystallwarzen mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Benzol) (Z., L.); Prismen mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus verd. Methanol), schmilzt unscharf bei ca. 150° und gibt im Vakuum bei 130° 1  $H_2O$  ab (Z., L.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +48,4° (Chloroform; c = 0,8) (W., E.). In der Kälte leicht löslich in Chloroform, schwer in Methanol, Äther, Aceton, Essigester und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther (Z., L.); leicht löslich in Äther-Methanol-Gemisch (W., E.).

d-Siaresinolsäure-äthylester  $C_{33}H_{42}O_4 = (HO)_2C_{31}H_{45} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (ZINKE, LIEB, *M.* 39 [1918], 635). — Krystallisiert aus Petroläther wasserfrei in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 108° (unkorr.), aus Alkohol + Wasser in wasserhaltigen, bei 102° unscharf schmelzenden Krystallwarzen.

d-Essigsäure-siaresinolsäure-anhydrid  $C_{32}H_{40}O_5 = (HO)_2C_{30}H_{44} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus d-siaresinolsäurem Natrium und Acetylchlorid im Rohr bei 100° (ZINKE, LIEB, *M.* 39, 636). — Amorph. Sintert gegen 104° und schmilzt bei 125—127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. Unlöslich in Natronlauge.

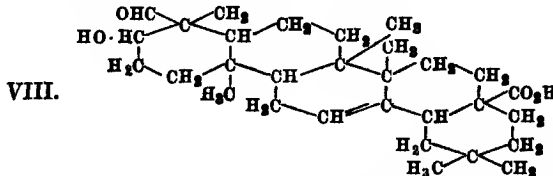
d-Benzoesäure-siaresinolsäure-anhydrid  $C_{37}H_{42}O_5 = C_{35}H_{41}O_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen von d-siaresinolsäurem Natrium mit Benzoylchlorid (ZINKE, LIEB, *M.* 39 [1918], 103, 632). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 182—183°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +30,2° (Alkohol; c = 1,7). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.



3. *Hederagenin*, *Sapindussapogenin*, Hederidin, Albsapogenol  $C_{30}H_{48}O_4$ . Formel VII. Zur Konstitution vgl. KITABATO, *Acta phytoc.* 11 [1930], 1; *C.* 1940 I, 1992; RUCICKA, MARKER, *Helv.* 28 [1940], 144; RU., VAN DER SLUYS-VEEN, JEGGER, *Helv.* 26 [1943], 282, 284; RU., NOBYMBERSKI, JEGGER, *Helv.* 26, 2242; 27 [1944], 1185; 28 [1945], 380; GIACOMELLO, *G.* 68 [1938], 363; vgl. a. JACOBS, *J. biol. Chem.* 68, 631; RUCICKA, VAN VEEN, *H.* 184, 77; WINTERSTEIN, WINGAND, *H.* 199 [1931], 47, 51; WINT., STEIN, *H.* 211 [1932], 8; KITABATO, SONR, *Acta phytoc.* 6, 179, 223, 306; 7, 1, 169; *C.* 1932 II, 1787, 1790, 2974; 1933 I, 228; 1934 I, 2765; RUCICKA, Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 434; RU., HÖSLI, ERMANN, *Helv.* 17 [1934], 443;

RU., GIACOMELLO, *Helv.* 19 [1936], 1137; 20 [1937], 301; RU., GOLDBERG, HOFMANN, *Helv.* 20, 325; RU., HOF., *Helv.* 20, 1155; RU., SMITH, *Chem. and Ind.* 1938, 1210.

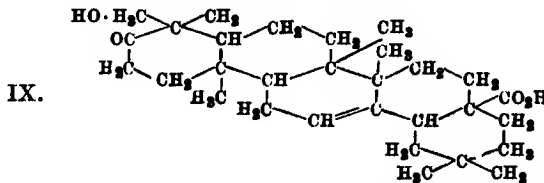
V. und E. Hederagenin ist das Aglykon der Saponine aus Efeublättern (*Hedera Helix* L.) (HOUDAS, *C. r.* 128 [1899], 1464; VAN DER HAAR, *Ar.* 250 [1912], 430; *Bio. Z.* 76 [1916], 343) und aus den Früchten von *Sapindus Saponaria* L., S. Mukorossi Gärtner und S. Rarak DC. (vgl. C. WEHMER, *Die Pflanzenstoffe*, 2. Aufl. [Jena 1931], S. 730, 731) (MAY, *Ar.* 244 [1906], 32; WINTERSTEIN, BLAU, *H.* 75 [1911], 427; WI., MAXIM, *Helv.* 2 [1919], 199; JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 621; 64, 379; WI., MEYER, *H.* 199 [1931], 38); es wird aus diesen Saponinen durch Kochen mit ca. 5%iger Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten (HOU.; v. D. H.; WI.,



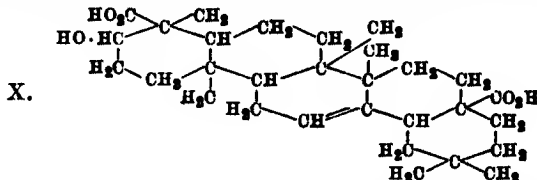
BL.; J., *J. biol. Chem.* 63, 623)<sup>1</sup>). Hederagenin entsteht ferner bei der Hydrierung von Gypsogenin (Formel VIII; Syst. Nr. 1415) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786) oder in Gegenwart von Platinoxid in Alkohol + wenig Essigsäure (RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 301, 308).

*Physikalische Eigenschaften.* Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (SCHMUTZER, *Ar.* 251 [1913], 665). F: 332—334° (JACOBS, *J. biol. Chem.* 64, 381; RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 308). Sublimiert bei höherer Temperatur (HOUDAS, *C. r.* 128 [1899], 1464; VAN DER HAAR, *Ar.* 250 [1912], 431).  $[\alpha]_D^{25}$ : +80° (Pyridin; c = 1) (J., *J. biol. Chem.* 64, 380);  $[\alpha]_D^{25}$ : +81,2° (Pyridin) (v. D. H., *Ar.* 250, 430). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und geschmolzenem Phenol, leicht löslich in Pyridin, unlöslich oder sehr schwer löslich in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (HOUDAS; WINTERSTEIN, BLAU, *H.* 75 [1911], 429; J., *J. biol. Chem.* 63, 624). Unlöslich in wäbr. Alkalilauge, leicht löslich in nicht zu konzentrierter alkoholischer Natronlauge (W., BL.; J.). Die Lösung in Schwefelsäure ist zunächst farblos und wird in der Kälte langsam, in der Wärme schneller erst orangerot, dann tief purpurrot (W., BL.; J.).

*Chemisches Verhalten.* Hederagenin gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch aus roter rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und Salpetersäure (D: 1,4)  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure (VAN DER HAAR, *R.* 44, 754). Liefert beim Behandeln mit Chromsäure und etwas Kaliumdisulfat in Eisessig + wenig Wasser Hederagonsäure (Formel IX; Syst. Nr. 1415) (v. D. H.,



*R.* 44, 746, 755; 46, 31; vgl. JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645). Wird bei mehrwöchigem Schütteln mit sehr verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur zu Hederagenolsäure (Formel X?; S. 365) oxydiert (v. D. H., *R.* 44, 743, 751). Liefert bei der Dehydrie-



rung mit Selen bei 300—330° 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol, 2.7-Dimethyl-naphthalin, 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalin), 1.2.6-Trimethyl-phenanthren<sup>2</sup>), 1.8-Dimethyl-picen<sup>2</sup>) und 6-Oxy-1.2.5-trimethyl-naphthalin<sup>2</sup>) (RUZICKA, VAN VEEN, *H.* 184, 77; RU., Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 434, 444; RU., HÖSLI, ERMANN, *Helv.* 17 [1934], 444, 446; RU., HOFMANN, SCHELLENBERG,

<sup>1</sup>) Die Eigenschaften des Polyscias-Sapogenins aus dem Saponin der Blätter von *P. nodosa* Seem. lassen ebenfalls auf Identität mit Hederagenin schließen (vgl. VAN DER HAAR, *Ar.* 250, 425, 432; *Bio. Z.* 76, 338).

<sup>2</sup>) Diese Verbindungen sind erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] näher beschrieben und werden daher im Ergw. III abgehandelt.



*Helv.* 19 [1936], 1394; *Ru., Hof., Helv.* 20 [1937], 1156; *Ru., SMITH, Chem. and Ind.* 16 [1938], 1240; *Ru., REY, SMITH, Helv.* 26 [1943], 2061). Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entstehen Kohlendioxyd, Sesquiterpene, Wasser und andere Produkte (VAN DER HAAR, *Ar.* 250 [1912], 432; *Bio. Z.* 76 [1916], 346; *B.* 55, 1059; *R.* 44, 740; 48, 1174).

Bei der Einw. von Brom in Chloroform wurden bei verschiedenen Versuchen in Essigester mehr oder weniger lösliche krystallisierte Dibromhederagenine vom Schmelzpunkt 157° bis 158°, 242°, 255°, 262° und 268—270° erhalten (VAN DER HAAR, *TAMBURELLO, B.* 54, 3156). Hederagenin gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 7-Chlor-naphthol-(1) und andere Produkte (WINTERSTEIN, MAXIM, *Helv.* 2 [1919], 202). Beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad entsteht Thionylhederagenin-chlorid (S. 309) (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 633; vgl. v. D. H., *TAMBURELLO, B.* 54, 3157; v. D. H., *R.* 46, 28). Über Zersetzung beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom vgl. v. D. H., *R.* 44, 748 Anm. 28; KARRER, LIER, *Helv.* 9, 29.

Hederagenin wird durch Methyljodid, Dimethylsulfat oder Diazomethan in den Methylester (s. u.) übergeführt, durch methylalkoholische Salzsäure dagegen kaum verändert (VAN DER HAAR, *TAMBURELLO, B.* 54, 3152; v. D. H., *R.* 44, 750; JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 628). Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid und etwas Resorcin auf 190° eine in sehr verd. Alkalilauge mit stark grüner Fluorescenz lösliche Masse (WINTERSTEIN, MAXIM, *Helv.* 2 [1919], 201; v. D. H., *R.* 44, 754). Hederagenin liefert bei 1½-stdg. Kochen mit Eisessig ein Monoacetat, bei längerem Kochen mit Eisessig, Behandeln mit Acetylchlorid oder etwa ¼-stdg. Kochen mit Acetanhydrid das Diacetat (v. D. H., *B.* 54, 3143; *R.* 46, 29; v. D. H., *T.*, *B.* 54, 3150; *J.*, *J. biol. Chem.* 63, 623, 625).

*Analytisches.* Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure s. S. 306. Gibt mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die über Blau in Grün übergeht (VAN DER HAAR, *B.* 55, 1059). Mit Antimonpentachlorid und Chloroform entsteht eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform purpurfarben wird (v. D. H., *R.* 46, 797).

Natriumsalz  $\text{NaC}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). Ist bei 328° noch nicht geschmolzen (VAN DER HAAR, *TAMBURELLO, B.* 54, 3151). In verd. Alkohol leichter löslich als in starkem (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 624). Die wäßrig-alkoholische Lösung schäumt (v. D. H., *T.*).

**Hederagenin-monoacetat, Monoacetylhederagenin**  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{28}\text{H}_{45}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 1½-stdg. Kochen von Hederagenin mit Eisessig (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 625). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Methanol). Erweicht oberhalb 240° und ist bei 270—275° vollständig geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Benzol.

**Hederagenin-diacetat, Diacetylhederagenin**  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_{28}\text{H}_{45} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Hederagenin durch etwa 6-stdg. Kochen mit Eisessig (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 626), durch ¼-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 625), durch längere Einw. von Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786) oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (VAN DER HAAR, *TAMBURELLO, B.* 54, 3151). — Nadeln (aus Methanol); enthält zuweilen 0,5 bis 1,5 Mol Krystallwasser (J.). Sintert bei 156—159° und ist bei 170—175° vollständig geschmolzen (J.); *F:* 172—174° nach vorherigem Sintern (RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 309).  $[\alpha]_D^{25} + 64^\circ$  (Alkohol; *c* = 1) (J.);  $[\alpha]_D^{25} + 81,5^\circ$  (Chloroform; *c* = 0,5) (RU., GLA.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (J.). Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erwärmen erst orange, dann tief purpurrot (J.). — Wird durch siedende, sehr verdünnte alkoholische Kalilauge verseift (v. D. H., *T.*; J.). — Gibt mit Antimonpentachlorid und Chloroform eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform in Hellgrün übergeht (v. D. H., *R.* 46, 797).

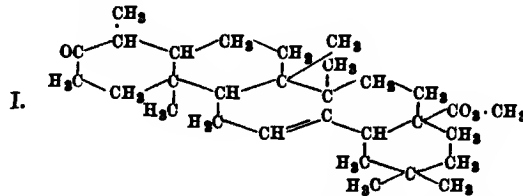
**Hederagenin-dibenzoat, Dibenzoyl-hederagenin**  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_8 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_{28}\text{H}_{45} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Hederagenin und Benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 627). — Tafeln (aus Alkohol). *F:* 290—291°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol.

**Hederagenin-bis-[2-brom-benzoat], Bis-[2-brom-benzoyl]-hederagenin**  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{Br}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_{28}\text{H}_{45} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Analog dem Dibenzoat (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 627). — Nadeln und Tafeln (aus Essigester). Sintert bei ca. 165° und schmilzt bei 203—206°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

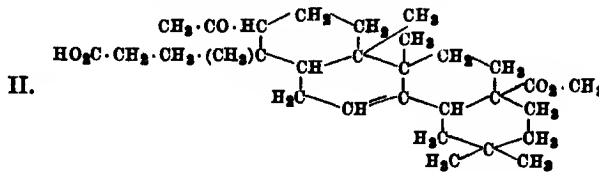
**Hederagenin-methylester**  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_{28}\text{H}_{45} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Hederagenin durch Kochen mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Alkalilauge (WINTERSTEIN, BLAU, *H.* 75, 431; VAN DER HAAR, *TAMBURELLO, B.* 54, 3152; JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 628), durch Behandeln mit Diazomethan in Methanol + Äther, anfangs unter Eiskühlung (v. D. H., *T.*; KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 6 [1932], 193) oder durch Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol (v. D. H., *T.*). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Methanol). *F:* 240° (korr.) (v. D. H., *T.*), 238—240° (J., *J. biol. Chem.* 63, 628).  $[\alpha]_D^{25} + 70,9^\circ$  (Chloroform; *c* = 5) (v. D. H., *T.*);  $[\alpha]_D^{25} + 75^\circ$  (Alkohol; *c* = 1);  $[\alpha]_D^{25} + 76^\circ$  (Aceton; *c* = 1) (J., *J. biol. Chem.* 63, 628). Leicht

löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, löslich in heißem Acetanhydrid, unlöslich in Wasser (Wl., Bl.; v. d. H., T.).

Über Isomerisation bei längerem Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig vgl. JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 649 Anm. 4. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton entstehen Hederagonsäure-methylester (vgl. Formel IX auf S. 306; Syst. Nr. 1415) und eine Additionsverbindung aus Hederageninmethylester und Hederagonsäure-monomethylester (S. 365) (JACOBS, *J. biol. Chem.* 68, 632, 635). Hederagonsäure-methylester bildet sich auch beim Behandeln von Hederagenin-methylester mit Chromsäure in Eisessig + wenig Wasser in Gegenwart von etwas Kaliumdisulfat (VAN DER HAAR, *R.* 44, 756). Bei kurzer Einw. von Chromschwefelsäure in Essigsäure + Chloroform unterhalb 28° erhält man Hederagonsäure-methylester (Formel XI; Syst. Nr. 1297) und Hederagondisäure-



monomethylester (Formel XII; Syst. Nr. 1341) (J., GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645; KITASATO, SONE, *Acta phytoc.* 7 [1933], 2; C. 1933 II, 228). Bei der Einw. von Brom auf Hederagenin-methylester unter verschiedenen Bedingungen entstehen Dibromderivate (S. 309) (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, *B.* 54, 3155; J., G., *J. biol. Chem.* 69, 644 Anm. 2). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig erhält man einen Nitrohederagenin-methylester (gelbes



Krystallpulver; zersetzt sich bei 165° (v. d. H., T., *B.* 54, 3155). Hederagenin-methylester wird beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge nicht verseift; beim Behandeln mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge in wasserfreiem Aceton scheidet sich eine in Nadeln krystallisierende Additionsverbindung mit Kaliumhydroxyd oder -methylat aus, die durch wäbr. Alkohol wieder gespalten wird (J., *J. biol. Chem.* 68, 628). Gibt mit Aceton bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure den Isopropylidenäther des Hederagenin-methylesters (Syst. Nr. 2852) (J., *J. biol. Chem.* 68, 635). — Gibt mit Chloroform und starker Schwefelsäure eine rote Färbung (v. d. H., T.).

Diacetylhederagenin-methylester  $C_{25}H_{54}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_{23}H_{52} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Hederagenin-methylester durch Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart oder Abwesenheit von Natriumacetat (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, *B.* 54, 3153; JACOBS, *J. biol. Chem.* 68, 629) oder durch Behandeln mit Chlorwasserstoff-Eisessig (J.). — Nadeln und Tafeln (aus Methanol). F: 193° (v. d. H., T.), 190—193° (J.).  $[\alpha]_D^{25} = +61,8^\circ$  (absol. Alkohol; c = 1) (v. d. H., T.);  $[\alpha]_D^{25} = +75,3^\circ$  (Chloroform; c = 1,5) (WINTERSTEIN, STEIN, *H.* 211 [1932], 14). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther (v. d. H., T.). — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid und etwas Resorcin auf 190° eine in sehr verd. Alkalilauge mit stark grüner Fluorescenz lösliche Masse (v. d. H., *R.* 44, 754).

Bis-[2-brom-benzoyl]-hederagenin-methylester  $C_{45}H_{86}O_8Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_2 C_{39}H_{82} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Hederagenin-methylester und 2-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, *J. biol. Chem.* 68, 629). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 205—206°. Löslich in Aceton, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol.

Sulfit des Hederagenin-methylesters, Thionylhederagenin-methylester  $C_{23}H_{46}O_5S = OS \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C_{23}H_{44} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Thionylhederagenin-chlorid mit Methanol (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, *B.* 54, 3152; v. d. H., *R.* 46, 29; JACOBS, *J. biol. Chem.* 68, 633). — Nadeln (aus Ligroin). F: 240° (v. d. H., T.), 238—239° (J.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Äther (J.). — Beim Verseifen mit siedender wäbrg-alkoholischer Natronlauge entsteht Hederagenin-methylester (J.).

**Hederagenin-äthylester**  $C_{29}H_{48}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{46} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hederagenin durch Behandeln mit Diazotäthan oder durch Kochen des Natriumsalzes mit überschüssigem Äthyljodid in absol. Alkohol + Methanol (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, B. 54, 3154). — Nadeln (aus Alkohol). — F: 218—219° (korr.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +72,5° (absol. Alkohol; c = 5) (v. D. H., T.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd (v. D. H., R. 48, 1171). Wird bei längerem Kochen mit 1 n-alkoh. Kalilauge kaum gaeapaltet (v. D. H., R. 44, 751).

**Diacetylhederagenin-äthylester**  $C_{29}H_{46}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{29}H_{44} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hederagenin-äthylester beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, B. 54, 3155). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 150°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +76,5° (Chloroform; c = 2).

**Sulfit des Hederagenin-l-menthylesters, Thionylhederagenin-l-menthylester**  $C_{29}H_{44}O_3S = OS \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C_{29}H_{42} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot (CH_3) \cdot CH(CH_2)_2$ . B. Aus Thionylhederagenin-chlorid und l-Menthol (VAN DER HAAR, R. 46, 29). — F: 265—266°.

**Sulfit des Hederageninchlorids, Thionylhederagenin-chlorid**  $C_{29}H_{42}O_4ClS = OS \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C_{29}H_{40} \cdot COCl$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Hederagenin mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (JACOBS, J. biol. Chem. 63, 633). — Nadeln (aus Ligroin). F: 251—253° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Aceton. — Gibt beim Schütteln mit konz. Ammoniak in Chloroform Thionylhederagenin-amid, beim Kochen mit Methanol Thionylhederagenin-methylester.

**Hederagenin-amid**  $C_{29}H_{48}O_3N = (HO)_2C_{29}H_{46} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von Thionylhederagenin-amid mit alkoh. Natronlauge (JACOBS, J. biol. Chem. 63, 634). — Nadeln mit 3 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol). F: 300—303° (J.), 302—303° (VAN DER HAAR, R. 46, 29). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (J.).

**Sulfit des Hederageninamids, Thionylhederagenin-amid**  $C_{29}H_{47}O_4NS = OS \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C_{29}H_{45} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Thionylhederagenin-chlorid durch Behandeln mit Ammoniak in wasserfreiem Äther (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, B. 54, 3157; v. D. H., R. 46, 28) oder durch Schütteln einer Lösung in Chloroform mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (JACOBS, J. biol. Chem. 63, 634). — Nadeln oder Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus 90—95%igem Alkohol). F: 285° (v. D. H., T.; J.), 290° (v. D. H.). Schwer löslich in 90%igem Alkohol (v. D. H., T.). — Wird durch siedende alkoholische Natronlauge zu Hederageninamid verseift (J.).

**Dibromhederagenine**  $C_{29}H_{44}O_4Br_2 = (HO)_2C_{29}H_{42}Br_2 \cdot CO_2H$  s. S. 307.

**Dibromhederagenin-methylester**  $C_{29}H_{42}O_4Br_2 = (HO)_2C_{29}H_{40}Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

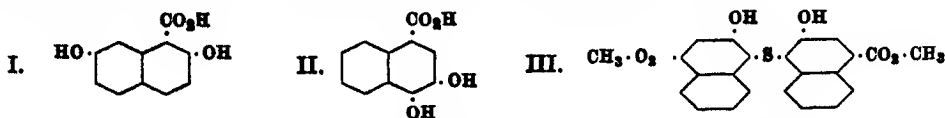
a) Präparat von van der Haar, Tamburello. B. Durch Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform zu einer Lösung von Hederagenin-methylester in Chloroform (VAN DER HAAR, TAMBURELLO, B. 54, 3155). — Nadeln (aus Aceton, Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 215—217°.

b) Präparat von Jacobs, Gustus. B. Beim Behandeln von Hederagenin-methylester mit Kaliumbromid + Kaliumbromat in salzsaurer Lösung (JACOBS, GUSTUS, J. biol. Chem. 69, 644 Anm. 2). — Prismen (aus Äther + Ligroin), F: 247—248°; geht beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Äther in Tafeln vom Schmelzpunkt 270° (Zers.) über. [KOBEL]

## f) Oxy-carbonsäuren $C_{21}H_{22-14}O_4$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_4$ .

1. **2,7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 2,7-Dioxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel I. B. Beim Erwärmen des Lactons der [2,7-Dioxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Syst. Nr. 2535) mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (PASSERINI, G. 54, 638). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform). F: 275°.



2. **3,4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 3,4-Dioxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel II.

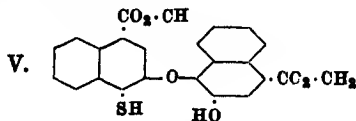
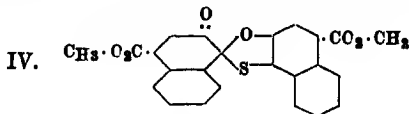
**2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester, 2-Oxy-naphthoesäure-(4)-methylester-1-sulfid**  $C_{24}H_{22}O_6S$ , Formel III. B. Aus 3-Oxy-naphthoesäure-

säure-(1)-methylester und Schwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff (LESSEB, GAD, B. 58, 2556). — Nadeln (aus Xylol). F: 210—211° (korr.). — Gibt bei der Behandlung mit Brom und Natronlauge in Äther unter Kühlung das Dehydrosulfid der Formel IV (Syst. Nr. 2897) (L., G.; vgl. dazu WARREN, SMILES, Soc. 1930, 956). — Kaliumsalz  $K_2C_{24}H_{16}O_4S$ . Sehr leicht löslich in Methanol (L., G.). Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

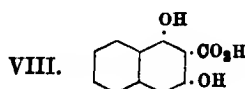
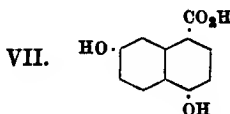
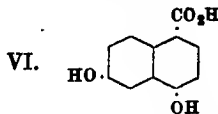
2,2'-Dibenzoyloxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester  $C_{28}H_{20}O_6S = [(CH_2 \cdot O_2C)(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)C_{10}H_6]_2S$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (korr.) (LESSEB, GAD, B. 58, 2556).

2-Oxy-1'-mercapto-dinaphthyläther-(1,2)-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester, Iso-2-oxy-naphthoesäure-(4)-methylester-1-sulfid  $C_{24}H_{16}O_4S$ , Formel V. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 956. — B. Durch Reduktion des Dehydrosulfids der Formel IV (Syst. Nr. 2897) mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure in siedendem Benzol (LESSEB, GAD, B. 58, 2556). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 146° (korr.) (L., G.). Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe (L., G.). — Liefert mit Kalium Eisen(III)-cyanid in verd. Natronlauge das Dehydrosulfid der Formel IV zurück (L., G.). Eine äther. Lösung entfärbt Jodlösung in Gegenwart von Natriumdicarbonat (L., G.).

2-Benzoyloxy-1'-benzoylmercapto-dinaphthyläther-(1,2')-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester  $C_{28}H_{22}O_6S = CH_2 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6(S \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (korr.) (LESSEB, GAD, B. 58, 2557).



3. 4,6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 4,6-Dioxy-naphthoesäure-(1)  $C_{11}H_6O_4$ , Formel VI. B. Durch Kalischmelze von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4,6) bei 200° im geschlossenen Gefäß (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuffs Corp., A.P. 1677086).

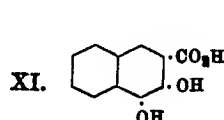
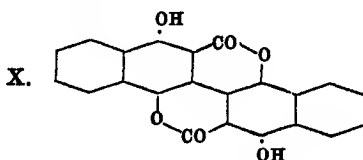
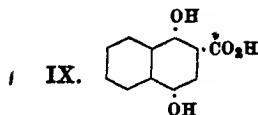


4. 4,7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 4,7-Dioxy-naphthoesäure-(1)  $C_{11}H_6O_4$ , Formel VII. B. Durch Kalischmelze von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4,7) bei 200° im geschlossenen Gefäß (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuffs Corp., A.P. 1677086).

5. 1,3-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1,3-Dioxy-naphthoesäure-(2)  $C_{11}H_6O_4$ , Formel VIII (H 442). Darst. Durch Verseifen des Äthylesters mit Barytwasser in Dioxan auf dem Dampfbad (vgl. H 442) (MEYER, BLOCH, Org. Synth. 25 [1945], 74).

Äthylester  $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 442; E I 215). Darst. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenacetilmalonsäure-diäthylester (vgl. H 442) (MEYER, BLOCH, Org. Synth. 25 [1945], 74). — F: 82°.

6. 1,4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1,4-Dioxy-naphthoesäure-(2)  $C_{11}H_6O_4$ , Formel IX (H 442). Zur Bildung nach RUSSIG (H 442) vgl. HERNLER, SOMMER, M. 53/54, 648. — Krystalle. F: 185°.



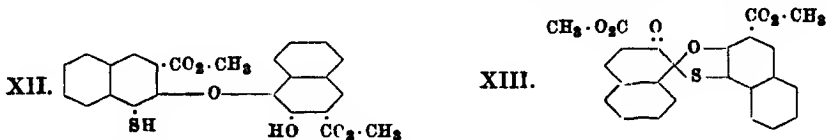
Verbindung  $C_{22}H_{10}O_6 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot C \cdot CO \cdot C : C(OH) \\ CO \cdot C \cdot CO \cdot C : C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4 (?)$  (H 443). Wird von MARSCHALK (Bl. [5] 5 [1938], 160, 162) als Dilacton der 1,4,1',4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(2,2')-dicarbonsäure-(3,3') (Formel X; Syst. Nr. 2842) erkannt (vgl. a. PHILIPPI, M. 53/54, 641; HERNLER, SOMMER, M. 53/54, 647).

7. **3,4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3,4-Dioxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel XI.

2-Oxy-1'-mercapto-dinaphthyläther-(1,2')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester, Iso-2-oxy-naphthoesäure-(3)-methylester-1-sulfid  $C_{24}H_{18}O_6S$ , Formel XII. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 956. — B. Durch Reduktion des Dehydrosulfids der Formel XIII (Syst. Nr. 2897) in Benzol mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff (D: 1,12) (LESSEB, GAD, *B.* 56, 973). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Natronlauge löst mit gelber, konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Geht beim Erhitzen in 2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester (s. u.) über.

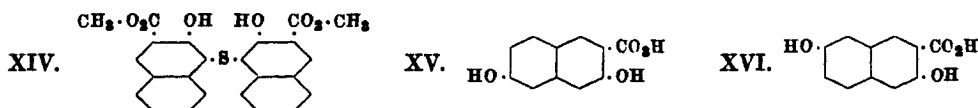
2-Benzoyloxy-1'-benzoylmercapto-dinaphthyläther-(1,2')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester  $C_{30}H_{20}O_6S = CH_2 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_7(S \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_{10}H_7(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 176° (korr.) (LESSEB, GAD, *B.* 56, 974). Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester, 2-Oxy-naphthoesäure-(3)-methylester-1-sulfid  $C_{24}H_{18}O_6S$ , Formel XIV. B. Bei Einw. von Schwefelchlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in Chloroform (LESSEB, GAD, *B.* 56, 973). Entsteht auch beim Erhitzen von 2-Oxy-1'-mercapto-dinaphthyläther-(1,2')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester (s. o.) (L., G., *B.* 56, 974). — Citronengelbe Krystalle (aus Xylol). F: 227—228° (korr.) (L., G., *B.* 56, 973). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in heißem Xylol (L., G., *B.* 56, 973, 974). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (L., G., *B.* 56, 974). —



Gibt bei der Oxydation mit Brom in Äther + Natronlauge das Dehydrosulfid der Formel XIII (Syst. Nr. 2897) (L., G., *B.* 56, 973, 1802; vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 956). — Natriumsalz. Gelb. Fast unlöslich in Wasser (L., G., *B.* 56, 974). — Kaliumsalz  $KC_{24}H_{17}O_6S$ . Sehr leicht löslich in Methanol (L., G., *B.* 58, 2557). Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

2,2'-Dibenzoyloxy-dinaphthylsulfid-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester  $C_{30}H_{20}O_6S = [(CH_2 \cdot O_2C)(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)C_{10}H_7]_2S$ . Tafeln (aus Xylol). F: 231—232° (korr.) (LESSEB, GAD, *B.* 56, 973). Schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol.



8. **3,6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3,6-Dioxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel XV (H 444). B. Aus dem Natriumsalz der 2-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3,6) durch Kalischmelze oberhalb 220° (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuffs Corp., A.P. 1677086).

9. **3,7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3,7-Dioxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel XVI (H 444). B. Aus dem Natriumsalz der 4,7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. Nr. 1588) oder den Anilinderivat der 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) und der 4,7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. Nr. 1660) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (DZIEWOŃSKI, LOEWENROF, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 531; *C.* 1928 II, 45). Beim Kochen von 7-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. Nr. 1911) mit 4%iger Schwefelsäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1659). — F: 227—228° (F., C.), 225—227° (Dz., L.). Die wäbr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst violett, dann grün (D., L.). — Verwendung zur Herstellung chromierbarer Azofarbstoffe: I. G. Farbenind., D.R.P. 494445; *Frül.* 16, 982.

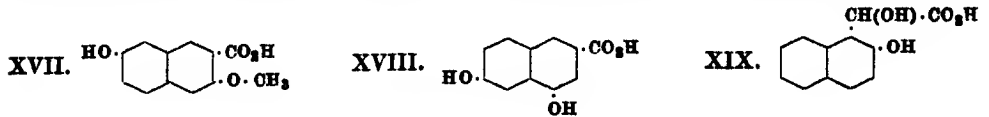
7-Oxy-3-methoxy-naphthoesäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_4$ , Formel XVII auf S. 312. B. Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erhitzen von 7-Aceto-amino-3-methoxy-naphthoesäure-(2) (Syst. Nr. 1911) mit 4%iger Schwefelsäure (FROELICHER, COHEN, *Soc.* 121, 1659). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240—241°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

10. **4,6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 4,6-Dioxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel XVIII auf S. 312. B. Beim Schmelzen von 4-Sulfo-6-oxy-naphthoesäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (I. G. Farbenind., D.R.P. 462212; *C.* 1928 II, 1269; *Frül.* 16, 986). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{12}H_{10}O_4$ .

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glykolsäure  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel XIX.

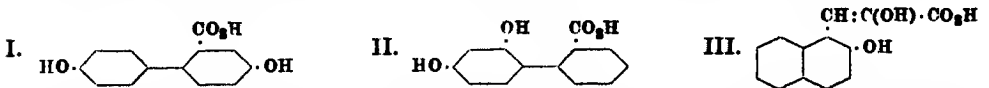
[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glykolsäure-nitril, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-cyanhydrin  $C_{12}H_{10}O_4N = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Aus der Disulfiterbindung des 2-Methoxy-naphthaldehyds-(1) und Kaliumcyanid (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 577). — Tafeln (aus Benzol). F: 112°. — Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,99) in Eisessig [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure, bei 8-stdg. Kochen [2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure.



g) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_4$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_{12}H_{10}O_4$ .

1. 4,4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel I (H 445; E I 216). Zur Bildung aus Fluorenon-disulfonsäure-(2.7) durch Alkalischemelze (H 445) vgl. COUVERT, *A. ch.* [10] 14 [1930], 38. — Krystalle (aus Alkohol). F: 283° (Zers.) (Maquennescher Block) (C.). Löslich in Äther (C.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200° 2,7-Dioxy-fluorenon (E II 8, 367) (C., GZOFFROY, *C. r.* 180, 1667; C.). Kuppelt in Sodälösung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin unter Bildung eines braunen Farbstoffs (C., *A. ch.* [10] 14 [1930], 42).



2. 2',4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel II. B. Das Lacton (Syst. Nr. 2514) entsteht aus Resorcin und 2-Brom-benzoesäure beim Kochen in verd. Natronlauge in Gegenwart von Kupfersulfat (HUTLEY, *Soc.* 1929, 1872).

2',4'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf eine Lösung des Lactons der 2',4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2514) in Alkalilauge bei 100° (HUTLEY, *Soc.* 1929, 1873). — Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Löslich in heißem Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte keine Färbung, in der Wärme eine grüne Fluorescenz.

3.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel III.

$\alpha$ -Phenylsulfon- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_{12}O_4NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Phenylsulfon-acetonitril (E II 6, 293) in heißem Alkohol, am schnellsten in Gegenwart von wenig Natronlauge (TÖGGMA, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 177). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 221° (Zers.). Löslich in Alkohol. Unlöslich in wäsr. Natronlauge, löslich in alkoh. Kalilauge und in Natriumäthylat-Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit grüner Fluorescenz; die Farbe der Lösung in Eisessig schlägt nach 1—2 Tagen in Blau um (Tr., Gz., *J. pr.* [2] 106, 177, 200). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 5%iger wäbriger Natronlauge unter Bildung von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Entwicklung von Ammoniak (Tr., Gz., *J. pr.* [2] 106, 178). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge: Tr., Gz., *J. pr.* [2] 106, 199. Liefert beim Kochen mit Acetonhydrin 3-Phenylsulfon-[naphtho-1':2':5.6-pyron-(2)] (Syst. Nr. 2514) (Tr., Gz., *J. pr.* [2] 106, 174).

$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_{11}O_4NClS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (TÖGGMA, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 179). — Gelbe Prismen. F: 254° (Zers.). Löslich in Alkohol und alkoh. Natronlauge, unlöslich in wäsr. Natronlauge. Löst sich in Eisessig mit anfangs grüner, später blauer Fluorescenz, in Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.

$\alpha$ -Phenylsulfon- $\beta$ -[2-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_{12}O_4NS = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (TÖGGMA, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 182). — Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit allmählich auftretender grüner Fluorescenz. — Die Cyan-Gruppe wird erst beim Behandeln mit 30%iger Lauge oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° verseift.

$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]- $\beta$ -[2-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{20}H_{14}O_2NCIS = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 184). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 206°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit allmählich auftretender grüner Fluorescenz.

$\alpha$ -*p*-Tolylsulfon- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{20}H_{14}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 178). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 232° (Zers.). Löslich in Alkohol und alkoh. Natronlauge, unlöslich in wäbr. Natronlauge. Löst sich in Eisessig mit anfangs grüner, später blauer Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.

$\alpha$ -*p*-Tolylsulfon- $\beta$ -[2-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{21}H_{16}O_2NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 183). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol und Eisessig; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit allmählich auftretender grüner Fluorescenz.

$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylsulfon]- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{22}H_{16}O_2NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 181). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig mit schwach gelbgrüner, später blauer Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.

$\alpha$ -[2-Methoxy-phenylsulfon]- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{20}H_{14}O_2NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot CH : C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 180). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 241° (Zers.). Löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig mit schwach grüner, in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz.

#### 4. $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_{10}O_4$ , Formel IV auf S. 314.

$\beta$ -Phenoxy- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure  $C_{20}H_{16}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge, neben 6-Methoxy-3-phenoxy-4.5-benzo-inden-(2)-on-(1) (E II 8, 367) (RUHMANN, LEVY, *B.* 58, 272). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 180—181° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Aluminiumchlorid 2-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-chromon (Syst. Nr. 2518).

Äthylester  $C_{22}H_{20}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester in eine Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in überschüssigem Phenol und folgenden Kochen (RUHMANN, LEVY, *B.* 58, 272). — Rötliches, zähes Öl. — Reaktion mit methylalkoholischer Kalilauge s. o. bei der Säure.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_4$ .

1. 2,2-Dioxy-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 2,2-Dioxy-diphenyllessigsäure, 2-Oxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-benzil mit Barytwasser in Alkohol auf dem Wasserbad (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 174). — Amorph. Leicht löslich in Sodälösung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 140° das Lacton der 2-Oxy- $\alpha$ -acetoxy-diphenyllessigsäure (Syst. Nr. 2514).

$\alpha$ -Oxy-2-methoxy-diphenyllessigsäure, 2-Methoxy-benzilsäure  $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Methoxy-benzil mit Alkalien (ASAHINA, TERASAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 494, S. 19; *C.* 1923 III, 434). — Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O. F: 100—101°. Wird mit konz. Schwefelsäure dunkelrot.

2-Oxy- $\alpha$ -äthoxy-diphenyllessigsäure  $C_{16}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$  (H 445).

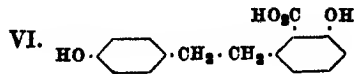
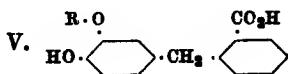
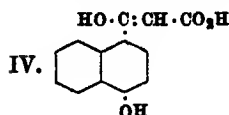
H 445, Z. 5 v. u. statt „bei längerem Kochen“ lies „beim Kochen“; Z. 3 v. u. statt „Sodalösung“ lies „Kalilauge“.

2. 4,4'-Dioxy-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 4,4'-Dioxy-diphenyllessigsäure  $C_{14}H_{12}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ .

4,4'-Dimethoxy-diphenylacetnitril, Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetnitril  $C_{16}H_{16}O_2N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CN$  (E I 217). Liefert beim Kochen mit einer alkal. Lösung von Kalium-eisen(III)-cyanid Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (Syst. Nr. 1210) (LÖWENBEIN, GAGARIN, *B.* 58, 2643).

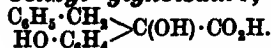
3. 3,4'-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel V (R = H).

4'-Oxy-3'-methoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{15}H_{14}O_4$ , Formel V (R =  $CH_3$ ). B. Bei gelindem Erwärmen von 3-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2535) mit Zinkstaub in 10%iger Natronlauge (BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, *Helv.* 8, 380). — Tafeln (aus Alkohol + Wasser). F: 150—151°. Leicht löslich in kaltem Aceton und heißem Alkohol, löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 2-Oxy-3-methoxy-anthron-(9) (E II 8, 372). — Silbersalz  $AgC_{15}H_{13}O_4$ . Amorpher Niederschlag.



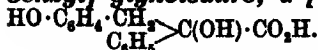
3. Oxy-carbonsäuren  $C_{12}H_{14}O_4$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-glykolsäure, 4-Oxy- $\alpha$ -benzyl-mandelsäure  $C_{15}H_{14}O_4$  =



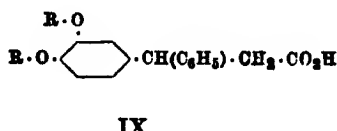
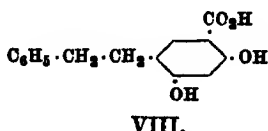
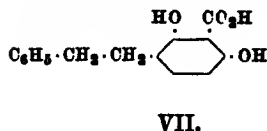
$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -benzyl-mandelsäure  $C_{16}H_{16}O_4$  =  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (E I 218). B. Durch Kochen von [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-diketon mit verd. Natronlauge (MALKIN, ROBINSON, *Soc.* 127, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, Phenyl-[4-oxy-benzyl]-glykolsäure,  $\alpha$ -[4-Oxy-benzyl]-mandelsäure  $C_{15}H_{14}O_4$  =



$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-glykolsäure,  $\alpha$ -[4-Methoxy-benzyl]-mandelsäure  $C_{16}H_{16}O_4$  =  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-diketon mit verd. Natronlauge (MALKIN, ROBINSON, *Soc.* 127, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: 193°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

3. 3,4'-Dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(2), Dihydrohydrangeasäure (zeitweilig als Desoxyhydrangenolsäure bezeichnet)  $C_{16}H_{14}O_4$ , Formel VI. B. Aus Hydrangeasäure (S. 318) beim Behandeln mit Natriumamalgam in Sodalösung (ASAHINA, ASANO, *B.* 63 [1930], 435). Aus Hydrangenol (Syst. Nr. 2535) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (ASAHINA, MIYAKE, *J. pharm. Soc. Japan* 1916, Nr. 408, S. 121; *Chem. Abstr.* 10 [1916], 1524) oder mit Natriumamalgam in Sodalösung bei Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad (A., A.). — Kristalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (A., A.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefviolette Färbung (A., M.). — Bei der trockenen Destillation (A., A.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure (A., M.) erhält man 3,4'-Dioxy-dibenzyl (Nadeln aus Wasser; F: 108°; gibt mit Eisenchlorid eine schwache olivgrüne Färbung).



4. 2,4-Dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3), 2,6-Dioxy-3- $\beta$ -phenäthyl-benzoesäure  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel VII.

4'-Brom-2,4-dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3), 2,6-Dioxy-3-[4-brom- $\beta$ -phenäthyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_4Br$  =  $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 4'-Brom-2,4-dioxy-dibenzyl (E II 6, 966) in Natriumäthylat-Lösung mit Kohlendioxyd auf 130°, neben 4,6-Dioxy-3-[4-brom- $\beta$ -phenäthyl]-benzoesäure (S. 315) (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 464529; *C.* 1928 II, 1488; *Frdl.* 16, 2900). — F: 181°. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blaue Färbung. — Natriumsalz. Kristalle. Schwer löslich.



5. **4,6-Dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3), 4,6-Dioxy-3-β-phenäthyl-benzoesäure** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Formel VIII.

4'-Brom-4,6-dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3), 4,6-Dioxy-3-[4-brom-β-phenäthyl]-benzoesäure C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 204° (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 464529; C. 1928 II, 1488; *Frdl.* 16, 2900). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette Färbung.

6. **β-Phenyl-β-[3,4-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3,4-Dioxy-β-phenyl-hydrozimtsäure** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Formel IX (R = H).

β-Phenyl-β-[3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 3,4-Dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Formel IX (R = CH<sub>3</sub>). B. Beim Erhitzen von 3,4-Dimethoxy-benzhydrol mit Malonsäure auf 160—190° (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 78). Aus β-Phenyl-β-[3,4-dimethoxy-phenyl]-isobornsteinsäure durch Erhitzen auf 160—180° (B., *A. ch.* [9] 15, 79). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 109—111°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Petroläther. — Silbersalz AgC<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>.

7. **6,4'-Dioxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Formel X (R = H).

6,4'-Dimethoxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Formel X (R = CH<sub>3</sub>). B. Bei längerem Kochen von 6,4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1440) mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung, neben 4-Methoxy-5-methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2535) (BHATTACHARYA, SIMONSEN, *J. indian Ind. Sci.* [A] 10, 8; C. 1927 II, 1476). — Blättchen (aus Methanol). F: 103—104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht 4,7-Dimethoxy-3-methyl-anthron-(9) (E II 8, 383).

#### 4. Oxy-carbonsäuren C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

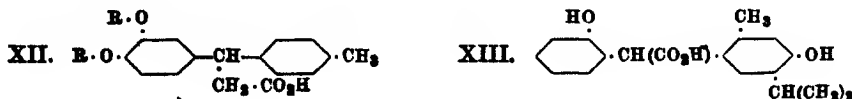
1. **β-[3,4-Dioxy-phenyl]-β-o-tolyl-propionsäure, 3,4-Dioxy-β-o-tolyl-hydrozimtsäure** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Formel XI (R = H).



β-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-β-o-tolyl-propionsäure, 3,4-Dimethoxy-β-o-tolyl-hydrozimtsäure C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Formel XI (R = CH<sub>3</sub>). B. Analog β-Phenyl-β-[3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 81). — Prismen (aus heißem Benzol und Petroläther). F: 113—114°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Silbersalz AgC<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

2. **β-[3,4-Dioxy-phenyl]-β-p-tolyl-propionsäure, 3,4-Dioxy-β-p-tolyl-hydrozimtsäure** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Formel XII (R = H).

β-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-β-p-tolyl-propionsäure, 3,4-Dimethoxy-β-p-tolyl-hydrozimtsäure C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Formel XII (R = CH<sub>3</sub>). B. Analog β-Phenyl-β-[3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 83). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 135—136° Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.



#### 5. Oxy-carbonsäuren C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>.

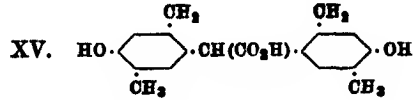
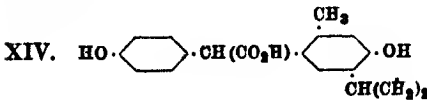
1. **4,2'-Dioxy-2-methyl-5-isopropyl-diphenyllessigsäure** C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Formel XIII.

Nitril, [2-Oxy-phenyl]-[5-oxy-p-cymyl-(2)]-acetonitril C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·OH. B. Bei der Einw. von Blausäure auf eine Lösung von Salicylaldehyd und Thymol in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, *Soc.* 1928, 2225). — Prismen (aus Chloroform). F: 142°.

2. **4,4'-Dioxy-2-methyl-5-isopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{18}H_{20}O_4$ , Formel XIV.

Nitril, [4-Oxy-phenyl]-[5-oxy-p-cymyl-(2)]-acetonitril  $C_{18}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Blausäure auf ein Gemisch von 4-Oxy-benzaldehyd und Thymol oder von Phenol und p-Thymotinaldehyd (E II 8, 131) in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225). — Nadeln (aus Chloroform), Prismen (aus Benzol). F: 142° bzw. 144°.

4-Oxy-4'-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-diphenylacetonitril, [4-Methoxy-phenyl]-[5-oxy-p-cymyl-(2)]-acetonitril  $C_{19}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Blausäure auf eine Lösung von Anisaldehyd und Thymol in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225). — Prismen (aus Benzol). F: 106°.

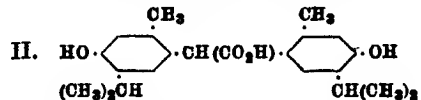
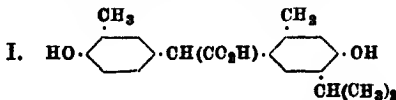


3. **4,4'-Dioxy-2,5,2',5'-tetramethyl-diphenyllessigsäure**  $C_{18}H_{20}O_4$  Formel XV.

Nitril, Bis-[4-oxy-2,5-dimethyl-phenyl]-acetonitril  $C_{18}H_{19}O_2N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot CN$ . B. Beim Kondensieren von p-Xylenol mit Blausäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol, neben anderen Produkten (CLEMO, HAWORTH, WALTON, Soc. 1929, 2376). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge eine aus Ligroin in Prismen kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 190°.

6. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{19}H_{21}O_4$ .

**4,4'-Dioxy-2,3'-dimethyl-5-isopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{19}H_{21}O_4$ , Formel I. B. Aus dem Nitril (s. u.) durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100°, neben dem Amid (s. u.) (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225). — Nicht rein erhalten. Hellbraunes Pulver. F: 188°.



Amid  $C_{19}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. s. oben bei der Säure. — Prismen (aus Alkohol). F: 211° (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225).

Nitril  $C_{19}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Blausäure auf ein Gemisch aus p-Thymotinaldehyd (E II 8, 131) und o-Kresol oder besser auf ein Gemisch aus Thymol und 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° die Säure und das Amid.

**4,4'-Diacetoxy-2,3'-dimethyl-5-isopropyl-diphenylacetonitril**  $C_{23}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Prismen. F: 131° (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2225).

7. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{23}H_{25}O_4$ .

1. **4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{23}H_{25}O_4$ , Formel II.

Amid  $C_{23}H_{25}O_2N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 100° (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 243° (Zers.).

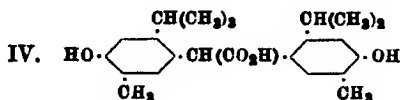
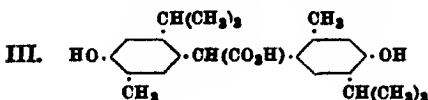
Nitril  $C_{23}H_{25}O_2N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Blausäure auf eine Lösung von Thymol und p-Thymotinaldehyd (E II 8, 131) in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Nadeln. F: 205°.

**4,4'-Diacetoxy-2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-diphenylacetonitril**  $C_{27}H_{29}O_4N = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 174°.

2. **4,4'-Dioxy-2,5'-dimethyl-5,2'-diisopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{22}H_{26}O_4$ , Formel III.

Nitril  $C_{22}H_{27}O_2N = HO \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Bei Einw. von Blausäure auf ein Gemisch aus Thymol und p-Carvacrotinaldehyd (E II 8, 131) oder von Carvacrol und p-Thymotinaldehyd (E II 8, 131) in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Prismen (aus Alkohol). F: 227°.

4,4'-Diacetoxy-2,5'-dimethyl-5,2'-diisopropyl-diphenylacetonitril  $C_{22}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 145° (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224).



3. **4,4'-Dioxy-5,5'-dimethyl-2,2'-diisopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{22}H_{26}O_4$ , Formel IV.

Nitril  $C_{22}H_{27}O_2N = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2CH \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Blausäure auf eine Lösung von Carvacrol und p-Carvacrotinaldehyd (E II 8, 131) in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 240°.

4,4'-Diacetoxy-5,5'-dimethyl-2,2'-diisopropyl-diphenylacetonitril  $C_{22}H_{21}O_4N = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2CH \cdot CN$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit Acetanhydrid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°.

8. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{27}H_{28}O_4$ .

**Asafrin**  $C_{27}H_{28}O_4 = H_2C \begin{array}{l} \text{---} CH_2 \text{---} C(CH_3)_2 \\ \text{---} CH_2 \text{---} C(CH_3)(OH) \end{array} C \begin{array}{l} \text{---} CH \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot \\ \text{---} OH \end{array}$   
 $CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  s. H 30, 115.

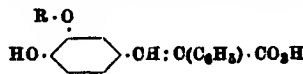
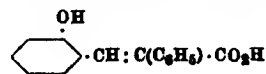
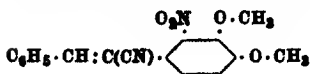
Methylester  $C_{28}H_{40}O_4 = C_{26}H_{37}O_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  s. H 30, 117.

**h) Oxy-carbonsäuren**  $C_nH_{2n-18}O_4$ .

1. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{15}H_{18}O_4$ .

1. **3,4-Dioxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[3,4-Dioxy-phenyl]-zimtsäure**  $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

2-Nitro-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -cyan-stilben,  $\alpha$ -[2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{14}O_4N_2$ , Formel V. B. Aus 2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylacetonitril und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat oder Piperidin in Alkohol bei 40—50° (GULLAND, Mitarb., Soc. 1929, 1673). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125,5°. Leicht löslich in Äther und Aceton.



V.

VI.

VII.

2. **2',5'-Dioxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2,5-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2,5-Dioxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{18}O_4$ , Formel VI.

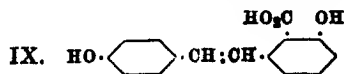
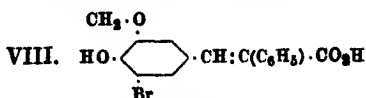
2,5-Dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril, 2',5'-Dimethoxy- $\alpha$ -cyan-stilben  $C_{17}H_{18}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  (H 448; E I 223).

E I 223, Z. 26—27 v. o. statt „zwischen 350 und 650  $\mu$ “ lies „und Fluoreszenz“.

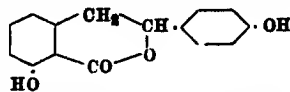
3. **3,4'-Dioxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3,4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3,4-Dioxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{18}O_4$ , Formel VII (R = H).

4'-Oxy-3'-methoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 4-Oxy-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{16}H_{20}O_4$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erhitzen von phenyllessigsaurem Natrium mit Vanillin in Acetanhydrid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (DEY, Row, J. indian chem. Soc. 1, 294; C. 1926 II, 1763). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186—187°. Löst sich farblos in Alkalisäuren und Alkalicarbonat-Lösungen.

5'-Brom-4'-oxy-3'-methoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 5-Brom-4-oxy-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{14}H_{13}O_4Br$ , Formel VIII. B. Durch Umsetzung von phenylessigsaurem Natrium mit 5-Brom-vanillin in Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts (DEV, ROW, *J. indian chem. Soc.* 1, 285; *C.* 1925 II, 1763). — Blättchen (aus Alkohol). F: 222°. Die Lösung in kalter Natriumcarbonat-Lösung ist farblos.



4. 3,4'-Dioxy-stilben-carbonsäure-(2), *Hydrangeasäure* (zeitweilig als Isohydrangenol bezeichnet)  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel IX. V. In den Blüten der Hortensie (*Hydrangea opuloides* Steud. var. *Otakusa* Maxim.); Isolierung erfolgt durch Extraktion mit Alkohol (ASAHINA, *J. pharm. Soc. Japan* 1909, Nr. 330; A., MIYAKE, *J. pharm. Soc. Japan* 1916, Nr. 408, S. 121; *Chem. Abstr.* 10 [1916], 1523; A., ASANO, *B.* 63 [1930], 429). — B. Aus Hydrangenol (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2535) beim Kochen mit Alkalilaugen oder Barytwasser (A., MIYAKE, *J. pharm. Soc. Japan* 1916, Nr. 408, S. 121; *Chem. Abstr.* 10 [1916], 1523), besser mit Sodalösung (A., A., *B.* 63, 433). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 180° (A., A., *B.* 63, 433). Löslich in Äther (A., A., *B.* 63, 433). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blauviolette Färbung (A., A., *B.* 63, 433). — Liefert beim Erhitzen über 180° Hydrangenol (Syst. Nr. 2535) (A., A., *B.* 63, 433, 2063). Beim Behandeln mit Natriumamalgam in Sodalösung entsteht Dihydrangeasäure (S. 314) (A., A., *B.* 63, 435).



3,4'-Diacetoxy-stilben-carbonsäure-(2), *Diacetylhydrangeasäure*, *Diacetylisohydrangenol*  $C_{19}H_{14}O_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Blättchen mit 1  $H_2O$ . Schmilzt wasserhaltig bei 107°, wasserfrei bei 150° (ASAHINA, MIYAKE, *J. pharm. Soc. Japan* 1916, Nr. 408, S. 121; *Chem. Abstr.* 10 [1916], 1524).

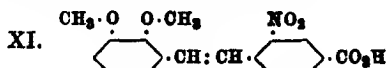
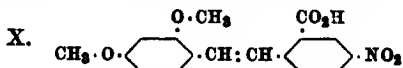
3,4'-Dibenzoyloxy-stilben-carbonsäure-(2), *Dibenzoylhydrangeasäure*, *Dibenzoylisohydrangenol*  $C_{28}H_{20}O_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Krystallpulver. F: 155° (ASAHINA, MIYAKE, *J. pharm. Soc. Japan* 1916, Nr. 408, S. 121; *Chem. Abstr.* 10 [1916], 1524). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5. 2',4'-Dioxy-stilben-carbonsäure-(2)  $C_{16}H_{14}O_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

4-Nitro-2',4'-dimethoxy-stilben-carbonsäure-(2)  $C_{17}H_{14}O_6N$ , Formel X. B. Durch Kondensation von 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd mit 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-methylester in Gegenwart von wenig Piperidin bei 180—200° und nachfolgende Verseifung mit Sodalösung (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 215). — Bräunlich orangefelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 233—235°.

Methylester  $C_{18}H_{17}O_6N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erwärmen der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 216). — Orangefelbe Blättchen. F: 151°. — Geht beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator in eine braune körnige Masse über.

Nitril, 4-Nitro-2',4'-dimethoxy-2-cyan-stilben  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$ . B. Aus 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 5-Nitro-2-methyl-benzonitril in Gegenwart von wenig Piperidin bei 110—120° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 215). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 161°. — Verharzt beim Behandeln mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge. Wird durch Methanol und Salzsäure nicht verestert.



6. 2',3'-Dioxy-stilben-carbonsäure-(4)  $C_{16}H_{12}O_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

2-Nitro-2',3'-dimethoxy-stilben-carbonsäure-(4)  $C_{17}H_{12}O_6N$ , Formel XI. B. Durch Verseifung des Nitrils mit wässrig-alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 207). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 235°. — Natriumsalz  $\text{NaC}_{17}H_{11}O_6N + 2H_2O$ . Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Verliert bei 100° fast das gesamte Kristallwasser; wird bei 140° hellgelb. — Kaliumsalz  $\text{KC}_{17}H_{11}O_6N + H_2O$ . Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 140° wasserfrei und nimmt eine fahlgelbe Färbung an.

Methylester  $C_{18}H_{17}O_6N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Erhitzen der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 207). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 112°.

**Nitril, 2-Nitro-2'-3'-dimethoxy-4-cyan-stilben**  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 2,3-Dimethoxy-benzaldehyd und 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Gegenwart von wenig Piperidin bei 110° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 206). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). *F:* 152°.

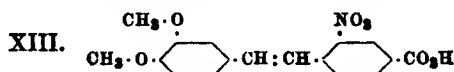
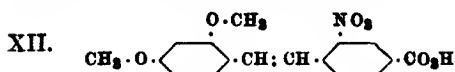
7. **2'-A'-Dioxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{18}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-2'-4'-dimethoxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{17}H_{12}O_6N$ , Formel XII. *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 209). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig in der Wärme); hellgelbe Krystalle mit  $\frac{1}{2} C_6H_6O$  (aus kaltem Alkohol), mit  $1 C_6H_6O_2$  (aus kaltem Eisessig). *F:* 252°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol. — Natriumsalz  $NaC_{17}H_{10}O_6N + H_2O$ . Hellgelbe Blättchen. Gibt bei ca. 115° fast das gesamte Krystallwasser ab und wird bei 180–200° orangerot. Das orangerote Salz nimmt an der Luft etwa 1 Mol Wasser auf unter Bildung eines goldgelben Hydrates, das durch Umkrystallisieren aus Wasser in das ursprüngliche hellgelbe Hydrat übergeführt werden kann. — Kaliumsalz  $KC_{17}H_{10}O_6N + H_2O$ . Gleicht dem Natriumsalz.

**Methylester**  $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylester in Gegenwart von wenig Piperidin bei 110° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 212). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Eisessig). *F:* 130°.

**Äthylester**  $C_{19}H_{19}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 212). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). *F:* 100°.

**Nitril, 2-Nitro-2'-4'-dimethoxy-4-cyan-stilben**  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Gegenwart von wenig Piperidin bei 110° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 209). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). *F:* 178°. Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Benzol und Äther, leicht in heißem Eisessig.



8. **3'-A'-Dioxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{18}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-3'-4'-dimethoxy-stilben-carbonsäure-(4)**  $C_{17}H_{12}O_6N$ , Formel XIII. *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 217). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig), die ca.  $\frac{1}{2}$  Mol Alkohol bzw. Eisessig enthalten. *F:* 240°. Verliert das Krystall-Lösungsmittel durch kurzes Erhitzen im Vakuum auf 120°; die von Lösungsmitteln befreite Säure ist orangerot und nimmt an der Luft unter Goldgelbfärbung 1 Mol Wasser auf. — Kaliumsalz  $KC_{17}H_{10}O_6N$ . Goldgelbe Blättchen.

**Methylester**  $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 219). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). *F:* 175°.

**Äthylester**  $C_{19}H_{19}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 219). — Goldgelbe Nadeln. *F:* 158°.

**Nitril, 2-Nitro-3'-4'-dimethoxy-4-cyan-stilben**  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Gegenwart von wenig Piperidin bei 110–120° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 217). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 177° unter Braunfärbung; nimmt in der Kälte wieder goldgelbe Farbe an.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$ .

**1,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-propen-carbonsäure-(2), 4-Oxy- $\alpha$ -[4-oxy-benzyl]-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

a) Höher-schmelzende Form. *B.* Beim Erhitzen von Atromentin (E II 8, 588) mit 50%iger Kalilauge auf 140–165°; mitunter entsteht daneben die niedriger-schmelzende Form (S. 320) (KöGL, POSTROWSKY, *A.* 440, 21, 30; K., BROKER, *A.* 465, 222, 241). Beim Kochen von  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ - $\delta$ -bis-[4-oxy-phenyl]- $\gamma$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäure (Syst. Nr. 2626) mit verd. Kalilauge (K., POSTROWSKY, *A.* 445, 169). — Krystalle (aus Wasser). *F:* 183° (K., P., *A.* 440, 31; K., B.). Krystallographische Untersuchung: STEINMETZ, *A.* 440, 30. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher: K., P., *A.* 440, 31. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab (K., P., *A.* 440, 32). Gibt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag (K., P., *A.* 440, 31).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. S. 319 bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 164° (*K.*, POSTOWSKY, *A.* 440, 31; *K.*, BECKER, *A.* 465, 241). Ist kristallographisch identisch mit der höherschmelzenden Form (STEINMETZ, *A.* 440, 31). Scheint sich beim Aufbewahren in die höherschmelzende Form umzuwandeln (*K.*, *P.*, *A.* 440, 22 Anm. 1). — Zeigt das gleiche chemische Verhalten wie diese (*K.*, *P.*, *A.* 440, 31).

Monomethyläther  $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  oder  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus höherschmelzender  $\beta$ -4-Oxy- $\alpha$ -[4-oxy-benzyl]-zimtsäure bei Einw. von Diazomethan oder von Dimethylsulfat in Natronlauge, neben dem Dimethyläther (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 242). — Krystalle. *F.*: 192°.

Dimethyläther, 4-Methoxy- $\alpha$ -[4-methoxy-benzyl]-zimtsäure  $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure durch Erhitzen mit Anisaldehyd und Acetanhydrid auf 160—170° (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 242). Eine weitere Bildung s. o. beim Monomethyläther. — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 161°. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Diacetat  $C_{20}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus beiden Formen der 4-Oxy- $\alpha$ -[4-oxy-benzyl]-zimtsäure beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KÖGL, POSTOWSKY, *A.* 440, 32). — Nadeln. *F.*: 141°.

### i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_4$ .

9.10-Dioxy-anthracen-carbonsäure-(1)  $C_{15}H_{18}O_4$ , Formel I (R = H) ist desmotrop mit 10(oder 9)-Oxy-9(oder 10)-oxo-dihydroanthracen-carbonsäure-(1), Syst. Nr. 1418.

#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{18}O_4$ .

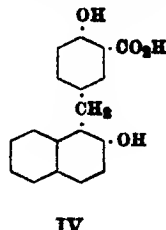
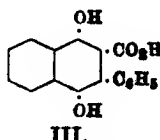
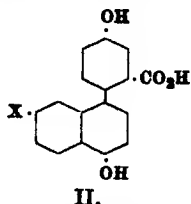
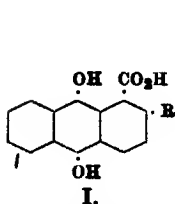
9.10-Dioxy-2-methyl-anthracen-carbonsäure-(1)  $C_{16}H_{18}O_4$ , Formel I (R =  $CH_3$ ) ist desmotrop mit 10(oder 9)-Oxy-9(oder 10)-oxo-2-methyl-dihydroanthracen-carbonsäure-(1), Syst. Nr. 1418.

### k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_4$ .

1. 4-Oxy-1-[4-oxy-2-carboxy-phenyl]-naphthalin, 5-Oxy-2-[4-oxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure  $C_{17}H_{18}O_4$ , Formel II (X = H). *B.* Aus 5-Amino-2-[4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkothen mit Kupfersulfat und Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; *C.* 1930 I, 3241; *Frdl.* 16, 1443). — Braunes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber, in Laugen mit brauner Farbe. — Liefert bei der Einw. von Chlorsulfonsäure 2.7-Dioxy-3.4-benzofluoren (?) (E II 8, 417).

5-Oxy-2-[7-chlor-4-oxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure  $C_{17}H_{17}O_4Cl$ , Formel II (X = Cl). *B.* Aus 5-Amino-2-[7-chlor-4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren und Verkothen mit Kupfersulfat in schwefelsaurer Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; *C.* 1930 I, 3241; *Frdl.* 16, 1443). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 355°. Löst sich in Laugen mit orange gelber Farbe. — Liefert bei der Behandlung mit sauren Kondensationsmitteln 4'-Chlor-2.7-dioxy-[benzo-1'.2':3.4-fluoren] (E II 8, 417).



#### 2. 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{18}O_4$ , Formel III.

Äthylester  $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_10H_6(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Phenyl-indandion-(1.3)-essigsäure-(2)-Äthylester (Syst. Nr. 1323) durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in Wasserstoff-Atmosphäre (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 188). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 153—154°. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe, die bei Luftzutritt in Rot umschlägt. —

Beim Einleiten von Luft in die alkal. Lösung entstehen 3-Phenyl-naphthochinon-(1.4)-carbon-säure-(2)-äthylester und 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (E II 8, 409).

**1.4-Diacetoxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2)-äthylester**  $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch kurzes Kochen von 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2)-äthylester mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 188). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 134°.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$ .

**1. 2-Oxy-1-[4-oxy-3-carboxy-benzyl]-naphthalin, 6-Oxy-3'-[2-oxy-naphthyl-(1)]-m-toluylsäure, Epicarin**  $C_{18}H_{14}O_4$ , Formel IV. *B.* Aus Salicylsäure,  $\beta$ -Naphthol und Formaldehyd (Farbenfabriken BAYER, Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Wasser). *F:* 199° (EICHENGRÜN, *P. C. H.* 41 [1900], 91). Krystallisiert aus Eisessig in Blättchen mit Krystalleisessig vom Schmelzpunkt 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, Eisessig und Wasser (Ex.). Gibt beim Behandeln mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine intensiv blaue, beim Schütteln mit Chloroform und Kalilauge eine anfangs gelbliche, später gelbgrüne Färbung, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Lösung mit grüner Fluorescenz (Ex.). — Findet Verwendung in der Dermatologie (Ex.). Zum pharmakologischen Verhalten vgl. a. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 583. — Nachweis: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* 42, 257, 303; *C.* 1927 I, 2584. — Natriumsalz. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Ex.).

**2. 2-Oxy-1-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)**  $C_{18}H_{14}O_4$ , Formel V auf S. 322.

**2-Oxy-1-[ $\alpha$ -methoxy-benzyl]-naphthalin-carbonsäure-(3)-methylester, 3-Oxy-4-[ $\alpha$ -methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Methanol auf 2-Oxy-1-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-naphthoesäure-(3)-methylester in Chloroform auf dem Wasserbad (REBEK, KRAMARŠIČ, *B.* 62, 485). — Hydrochlorid  $C_{20}H_{18}O_4 + HCl$ . Gelbe Krystalle. *F:* 169°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

## 3. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$ .

**$\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-hydroxymtsäure**  $C_{13}H_{10}O_4$ , Formel VI auf S. 322 (R = H).

**$\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-propionsäure, 3.4-Dimethoxy- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-hydroxymtsäure**  $C_{13}H_{12}O_4$ , Formel VI (R =  $CH_3$ ). *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-isobornsteinsäure (Syst. Nr. 1170) auf 150—160° (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 86). — Krystalle (aus Benzol). *F:* 147—148°. Löslich in Alkohol und Benzol.

## 1) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{18}O_4$ .

**1. 4.4'-Dioxy-triphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 4.4'-Dioxy-triphenylessig-säure**  $C_{30}H_{18}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

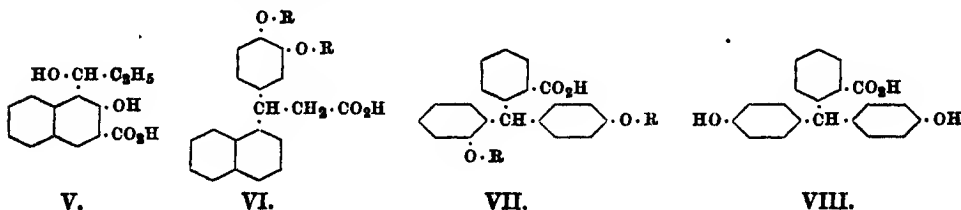
**4.4'-Dibenzoyloxy-triphenylacetamid**  $C_{24}H_{22}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dioxy-triphenyl-acetonitril mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (MEYER, GERLOFF, *B.* 57, 596). — Blättchen (aus Alkohol). *F:* 145—146°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzin, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Dioxy-triphenyl-acetonitril zurück.

**4.4'-Dioxy-triphenylacetonitril, Benzaurincyanhydrin**  $C_{30}H_{18}O_2N = (HO \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CN$  (E I 228). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Benzaurin (E II 8, 245) in Natronlauge mit Kaliumcyanid (MEYER, GERLOFF, *B.* 57, 596). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F:* 203—204° (M., G.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform (M., G.). — Wird bei Gegenwart von Alkalien am Sonnenlicht rotviolett (LIFSCHITZ, *B.* 58, 2438). Bei Ultraviolett-Bestrahlung der farblosen Lösungen, auch in Gegenwart von Alkalien, treten die Färbungen der Benzaurin-Lösungen auf (L.). Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge 4.4'-Dibenzoyloxy-triphenylacetamid (M., G.).

**4.4'-Dimethoxy-triphenylacetonitril**  $C_{27}H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CN$  (E I 228). Die ebullioskopische Bestimmung in absol. Alkohol ergibt normales Mol.-Gew. (LIFSCHITZ, GRUBS, B. 61, 1469).

**Tetrakis-[4.4'-dimethoxy-triphenylmethyl]-eisen(II)-cyanid**  $[(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)]_4[Fe(CN)_2]$ . B. Beim Behandeln von [4.4'-Dimethoxy-triphenylmethyl]-perchlorat (E II 6, 1109) mit Kaliumeisen(II)-cyanid in Chloroform (LIFSCHITZ, GIERES, B. 61, 1490). Farblose Krystalle mit 1 Mol Chloroform. F: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in Tetralin, sehr leicht in Chloroform. Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril bei 25°: L., G., B. 61, 1474.

**4.4'-Diacetoxy-triphenylacetonitril**  $C_{24}H_{16}O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CN$  (E I 228). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140—141° (MEYER, GERLOFF, B. 57, 596). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig.



2. **2'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Isophenolphthalin**  $C_{26}H_{18}O_4$ , Formel VII (R = H). B. Beim Kochen von Isophenolphthalein (Syst. Nr. 2539) mit Zinkstaub in verd. Essigsäure (ORNDORFF, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 2495). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 189—190° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol, Eisessig und Aceton. Die farblosen Lösungen in Alkalien färben sich beim Aufbewahren oder Kochen rot.

**2'.4''-Diacetoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{24}H_{20}O_6$ , Formel VII (R = CO·CH<sub>3</sub>). B. Bei der Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat auf 2'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (ORNDORFF, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 2495). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 143—144° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Methanol, Eisessig und Benzol. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

3. **4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Phenolphthalin**  $C_{26}H_{18}O_4$ , Formel VIII (H 456; E I 228). Zur Bildung durch Reduktion von Phenolphthalein mit Zinkstaub und Natronlauge vgl. FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 318; C. 1927 I, 732. — Krystalle (aus Wasser). F: 229—232°. — Magnesiumsalz  $Mg(C_{26}H_{18}O_4)_2 + 14H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Gibt über konz. Schwefelsäure  $9\frac{1}{2}H_2O$  bei 100° weitere  $2H_2O$ , den Rest bei 120° ab. — Calciumsalz  $Ca(C_{26}H_{18}O_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird beim Aufbewahren an der Luft farblos. Gibt bei 100°  $7H_2O$ , bei 120° alles Krystallwasser ab. — Strontiumsalz  $Sr(C_{26}H_{18}O_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Gibt im Vakuum  $\frac{1}{2}H_2O$ , bei 100° alles Krystallwasser ab. — Bariumsalz  $Ba(C_{26}H_{18}O_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird beim Aufbewahren an der Luft farblos. Gibt bei 110° das gesamte Krystallwasser ab.

**Methylester**  $C_{27}H_{20}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz des Phenolphthalins und Methyljodid in Methanol (FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 322; C. 1927 I, 732). — Prismen (aus Benzol). F: 153—154°.

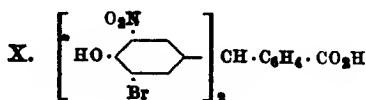
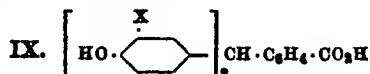
**4'.4''-Diacetoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester, Diacetat des Phenolphthalin-methylesters**  $C_{29}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen des Methylesters mit Acetanhydrid (FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 323; C. 1927 I, 732). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—114°.

**3'.3''-Dibrom-4'.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Dibromphenolphthalin**  $C_{26}H_{14}O_4Br_2$ , Formel IX (X = Br). B. Durch Bromierung von Phenolphthalin in Eisessig (FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 322; C. 1927 I, 732). — Krystalle (aus Benzol). F: 173° bis 175°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

**3'.3''-Dinitro-4'.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Dinitrophenolphthalin**  $C_{26}H_{14}O_6N_2$ , Formel IX (X = NO<sub>2</sub>). B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Phenolphthalin in Eisessig in der Kälte (FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 321; C. 1927 I, 732). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 132—134°. Löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig und in heißem Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen mit orangegelber Farbe.



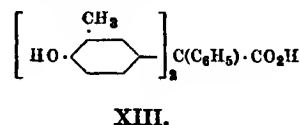
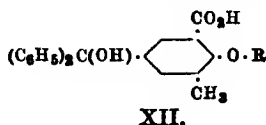
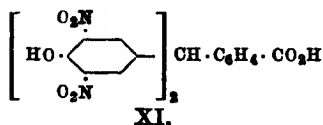
**5.5''-Dibrom-3.3''-dinitro-4.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, Dibromdinitrophenolphthalin  $C_{20}H_{12}O_6N_2Br_2$ , Formel X. *B.* Durch Bromierung von Dinitrophenolphthalin in Eisessig (FINZI, ACCARINI, *Ann. chim. applic.* 16, 322; *C.* 1927 I, 732). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 169—170°.



**3.5'.3''.5''-Tetranitro-4.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, Tetranitrophenolphthalin  $C_{20}H_{12}O_{10}N_4$ , Formel XI. *B.* Beim Zufügen von Salpetersäure (*D.*: 1,4) zu einer Lösung von Phenolphthalin in heißem Alkohol (FINZI, ACCARINI, *Ann. Chim. applic.* 16, 321; *C.* 1927 I, 732). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 172° (*Zers.*). Löslich in heißem Benzol und Alkohol. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_4$ .

**4- $\alpha$ -Dioxy-5-methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(3)**, **4-Oxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3)**  $C_{21}H_{18}O_4$ , Formel XII (*R* = H). *B.* Bei 2-stündiger Einw. von 93%iger Schwefelsäure auf 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyl-essigsäure (*S.* 376) (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], *S.* 43; *Rev. gén. Mat. col.* 24, 66; *C.* 1920 IV, 135). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Sehr leicht löslich in kaltem Methanol und Aceton sowie in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Petroläther; löslich in Alkalilauge und Natriumcarbonat-Lösung mit gelblicher, in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe. — Geht bei trockenem Erhitzen auf 100—110° sowie beim Lösen in indifferenten trockenen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Xylol in 5-Methyl-fuchson-carbonsäure-(3) (*Syst.* Nr. 1303) über. — Das Ammoniumsalz und das Natriumsalz kristallisieren in Nadeln (*D.*, Diss.).



**4-Acetoxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3)**  $C_{23}H_{20}O_5$ , Formel XII (*R* =  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 4-Oxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], *S.* 46). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwicklung und Orangefärbung. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in warmem Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalilauge und Sodälösung.

## 3. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$ .

**1. 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure**, **4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenyl-essigsäure**  $C_{22}H_{20}O_4$ , Formel XIII.

**4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenylacetamid**  $C_{30}H_{28}O_4N$  =  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylacetamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MEYER, FUNKE, *B.* 57, 1362). — Krystalline Masse (aus verd. Alkohol). *F.*: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

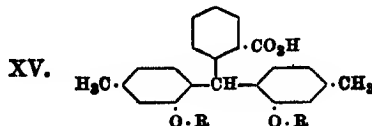
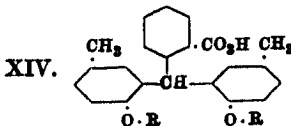
**4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylacetamid**, **o-Kreiselbenzoin-cyanhydrin**  $C_{22}H_{20}O_4N$  =  $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . *B.* Durch Kochen von 4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchson-carbonsäure-(3) mit überschüssigem Kaliumcyanid in 10%iger Natronlauge (MEYER, FUNKE, *B.* 57, 1362). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in heißem Benzol und Eisessig, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid und Natronlauge 4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenylacetamid.

**2. 6.6''-Dioxy-3.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, **p-Kresolphthalin**  $C_{22}H_{20}O_4$ , Formel XIV auf *S.* 324 (*R* = H).

**6.6''-Dimethoxy-3.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, **p-Kresolphthalindimethyläther**  $C_{24}H_{24}O_4$ , Formel XIV (*R* =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Durch Reduktion von 3.3-Bis-(6-methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalid (*Syst.* Nr. 2539) mit 3%igem Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WIKSZ, KNAPP, *M.* 50, 395). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 212—214°. — Die Alkalisalze kristallisieren in Nadeln und sind schwer löslich in verd. Alkalilauge.

3. 2'2''-Dioxy-4'4''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), *m*-Kresolphthalin  $C_{22}H_{20}O_4$ , Formel XV (R = H).

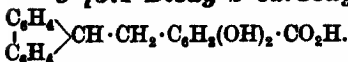
2'2''-Dimethoxy-4'4''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), *m*-Kresolphthalin-dimethyläther  $C_{24}H_{24}O_4$ , Formel XV (R = CH<sub>3</sub>). B. Durch Reduktion von 3.3-Bis-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-phthalid mit 3%igem Natriumamalgam in siedendem Methanol (WEISZ, KNAPP, *M.* 50, 13). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzol). F: 170°. Krystallisiert aus Methanol mit  $\frac{3}{4}$  Mol CH<sub>3</sub>·OH, aus Dichloräthylen mit  $\frac{1}{4}$  Mol C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — Kaliumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in verd. Alkohol.



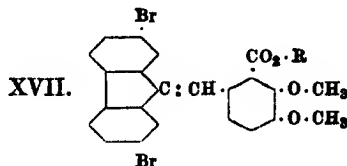
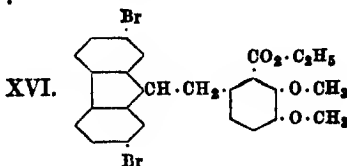
### m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$ .

Oxy-carbonsäuren  $C_{21}H_{16}O_4$ .

9-[3.4-Dioxy-2-carboxy-benzyl]-fluoren  $C_{21}H_{16}O_4 =$



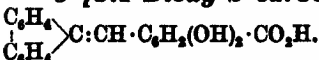
2.7-Dibrom-9-[3.4-dimethoxy-2-carbäthoxy-benzyl]-fluoren  $C_{22}H_{22}O_4Br_2$ , Formel XVI. B. Aus 2.7-Dibrom-9-[3.4-dimethoxy-2-carbäthoxy-benzyliden]-fluoren durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2040). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.



### n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$ .

Oxy-carbonsäuren  $C_{21}H_{14}O_4$ .

9-[3.4-Dioxy-2-carboxy-benzyliden]-fluoren  $C_{21}H_{14}O_4 =$



2.7-Dibrom-9-[3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyliden]-fluoren  $C_{22}H_{18}O_4Br_2$ , Formel XVII (R = H). B. Beim Kochen von 2.7-Dibrom-fluoren mit Opiansäure (Syst. Nr. 1432) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2040). — Blaßgelbe Stäbchen (aus Eisessig). F: 249—250°.

2.7-Dibrom-9-[3.4-dimethoxy-2-carbäthoxy-benzyliden]-fluoren  $C_{22}H_{20}O_4Br_2$ , Formel XVII (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Tiefgelbe Spieße (aus Alkohol). F: 135° (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2040).

[H. RICHTER]

## 3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_5$ .

Cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2)  $C_7H_6O_5 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ | \\ C(OH) \cdot CO_2H \end{array}$ . B. Bei

sehr langsamem Kochen von 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) oder von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-glutar-säure-diisopropylester mit 2 n-Natriumcarbonat-Lösung (INGOLD, *Soc.* 119, 325, 326). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 206—210°. Fast unlöslich in Äther. — Ziemlich beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung, gegen siedende 20%ige Salzsäure und gegen verd. Natronlauge.

Liefert beim Behandeln mit warmer konzentrierter Schwefelsäure Propionsäure, Bernsteinsäure und wenig Cyclopropanon. Beim Kochen mit 6-n-methylalkoholischer Kalilauge entstehen 1-Methoxy-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) und  $\alpha$ -Oxo-glutarsäure. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ .

**1-Methoxy-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Oxo-glutarsäure durch Kochen von 1-Brom-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) oder von Cyclopropanol-(1)-dicarbonensäure-(1.2) mit 6-n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* 119, 327). Neben anderen Produkten aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-glutarsäure-diäthylester beim Kochen mit 6-n-methylalkoholischer Kalilauge (I., *Soc.* 119, 326). — Krystalle (aus Benzol + Aceton). *F.*: 121°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Bernsteinsäure. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ .

## 2. Oxy-carbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ .

### 1. Cyclobutanol-(3)-dicarbonensäure-(1.1) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 = \text{HO} \cdot \text{HC} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**3-n-Amyloxy-cyclobutan-dicarbonensäure-(1.1)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Aus dem Diäthylester durch Verseifung mit siedender Kalilauge (BLANCHARD, *C. r.* 188, 504; *Bl.* [4] 49 [1931], 293). — Blättchen. Löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen auf 120° 3-n-Amyloxy-cyclobutan-carbonsäure-(1) (*B.*, *Bl.* [4] 49, 297). —  $\text{CuC}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Violett. Nimmt an der Luft Wasser auf. —  $\text{CuC}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaugrün, amorph. Unlöslich in Wasser. — Silbersalz. Unlöslich in Wasser. — Calciumsalz. Unlöslich in Wasser.

**Diäthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch Kondensation von  $\alpha, \gamma$ -Dibrom- $\beta$ -n-amyloxy-propan mit Natriummalonsäurediäthylester (BLANCHARD, *C. r.* 188, 504; *Bl.* [4] 49 [1931], 292). — Flüssigkeit vom Geruch des Amylalkohols.  $K_{p12}$ : 175°.  $D^{12}$ : 1,011.  $n_D$ : 1,4436.

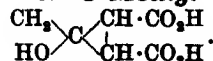
### 2. 3-Methyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ . *B.* Durch sehr langes Kochen von 1-Brom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung (INGOLD, *Soc.* 121, 2693). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). *F.*: 167—169°. Ist gegen siedende Salzsäure und siedende verdünnte Alkalien stabil. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ .

### 1-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

*B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6-n-methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (INGOLD, *Soc.* 121, 2693). — Nadeln (aus Chloroform + Benzol). *F.*: 102—104°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Äther und Benzol.

### 3. 3-Methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 =$



### 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Zur Konfiguration vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 127, 468. — *B.* Durch Verseifung des Mono- oder Dimethylesters mit 2n-alkoholischer Kalilauge (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 3358; 127, 468). Durch längere Einw. von Natriummethylat-Lösung auf dl-2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester in Äther bei Zimmertemperatur (G., I., TH., *Soc.* 128, 3358). — Prismen (aus Xylol). *F.*: 158° (Zers.) (G., I., TH., *Soc.* 128, 3358). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure oder 64%iger Kalilauge Lävulinsäure (G., I., *Soc.* 127, 2780; G., I., TH., *Soc.* 127, 468). Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure bildet sich dl-2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonensäure-(1.3) (G., I., *Soc.* 127, 2781). Beim Behandeln mit siedender Jodwasserstoffsäure entsteht höherschmelzende  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (G., I., TH., *Soc.* 128, 3358). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2529) (G., I., TH., *Soc.* 127, 468).

### 3-Äthoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

*B.* In geringer Menge beim Behandeln von dl-2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung bei 60° (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 354, 360; vgl. KON, NANJI, *Soc.* 1932, 2559, 2563). — Nadeln (aus Xylol). *F.*: 166° (Zers.) (G., I., TH.; K., N.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) höherschmelzende  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (G., I., TH.).

**3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-monomethylester**  $C_5H_{12}O_5 =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \diagup C_3H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot O \end{array}$ . *B.* Neben dem Dimethylester durch Einw. von Natrium-methylat-Lösung auf dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbon säure-(1.3)-dimethylester zunächst bei gewöhnlicher, später bei Siedetemperatur (Goss, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 360). — Prismen (aus Xylol). F: 136° (G., I., TH.). Sublimierbar. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts.

**3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-dimethylester**  $C_7H_{14}O_5 =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \diagup C_3H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot O \end{array}$ . *B.* Beim Behandeln von dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbon säure-(1.3)-dimethylester mit Natriummethylat-Lösung (Goss, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 360, 3357). — Prismen (aus Benzol). F: 93° (G., I., TH., *Soc.* 123, 360).

**1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbon säure-(1.2)**  $C_5H_8O_5Br =$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HO \diagup C_3HBr(CO_2H)_2 \\ | \\ HO \end{array}$  (H 457). *B.* Aus dem Lacton  $HO_2C \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CBr \text{---} CO \\ | \\ C(CH_3) \cdot O \end{array}$  (Syst. Nr. 2619) beim Behandeln mit überschüssigem kaltem Alkali oder bei gelindem Erwärmen mit Wasser (FEIST, A. 436, 144; Goss, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 359). — Krystalle (aus Äther). F: 138° bis 139° (G., I., TH.). — Beim Sublimieren oder beim Eindampfen der sauren Lösung entsteht wieder das Lacton (G., I., TH.). Liefert bei Einw. von 10%iger wäßriger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen, dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbon säure-(1.3) (G., I., TH.; vgl. indessen FEIST, A. 436, 145).

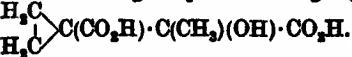
**3. Oxy-carbonsäuren  $C_7H_{10}O_5$ .**

**1. Cyclohexen-(1)-triol-(3.4.6)-carbon säure-(1)(?)**, **3.4.6-Trioxo-Δ<sup>1</sup>-tetrahydrobenzoesäure(?)**, **Shikimisäure**  $C_7H_{10}O_5 =$   
 $HO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CH(OH) \cdot CH \\ | \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{array} \cdot C \cdot CO_2H(?)$  (H 458). *V.* In den Fruchtblättern von *Illicium verum* Hook. und *Illicium religiosum* Sieb. et Zucc. (SIERSCH, *C.* 1928 II, 2731; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 4718). — Sublimierbar.

**2. Cyclopentanol-(1)-dicarbon säure-(1.2)**  $C_7H_{10}O_5 =$   $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H \\ | \quad \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad \quad CH \cdot CO_2H \end{array}$ .  
*B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (HASSALL, INGOLD, *Soc.* 1926, 1468). In geringer Menge bei kurzem Kochen von Cyclopenten-(1)-dicarbon säure-(1.2) mit 64%iger wäßriger Kalilauge (H., I., *Soc.* 1926, 1469). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 159—160°. —  $Ag_2C_7H_9O_5$ .

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_6 = HO \cdot C_2H_5 \cdot C(O_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der Cyclopentanol-(1)-dicarbon säure-(1.2) mit Äthyljodid in Äther (HASSALL, INGOLD, *Soc.* 1926, 1469). —  $Kp_{10-11}$ : 168—171°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure Cyclopenten-(1)-dicarbon säure-(1.2).

**3. α-Oxy-α-[1-carboxy-cyclopropyl]-propionsäure**  $C_7H_{10}O_5 =$

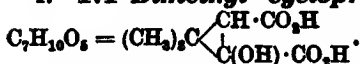


**α-Oxy-α-[1-carbäthoxy-cyclopropyl]-propionitril**, **Cyanhydrin des 1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_9H_{14}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_3H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther unter Eiskühlung (KÜSTRER, *H.* 145, 61; 172, 234). — Öl. — Spaltet bei der Destillation im Vakuum Blausäure ab (K., *H.* 145, 62; 172, 234). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130—140° erhält man Methyl-β-brom-äthyl-maleinsäureanhydrid, Methyl-vinyl-maleinsäureanhydrid und geringe Mengen des δ-Lactons der Methyl-β-oxy-äthyl-fumarsäure (Syst. Nr. 2619) (K., *H.* 145, 62). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 140—150° bildet sich eine geringe Menge hochschmelzender α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (E II 2, 590) und eine nicht rein erhaltene, ölige Verbindung  $C_7H_{10}O_5I(?)$ , die beim Kochen mit bei 60° gesättigtem Barytwasser eine Säure  $C_7H_{10}O_5$  (s. u.) liefert (K., *H.* 145, 65; 172, 234). Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erst unter Wasserkühlung, dann bei 40° geringe Mengen 3-Oxy-butan-tricarbon säure-(1.2.3)-äthylester-(2)-amid-(3) (E II 3, 371) und eine Verbindung  $C_7H_8O_4$  (S. 327) (K., *H.* 172, 235).

Säure  $C_7H_{10}O_5$ . *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich oder unlöslich in Äther (KÜSTRER, *H.* 172, 231 Anm.). — Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung: K., *H.* 172, 235. —  $CuC_7H_9O_5$ . Prismen. —  $CaC_7H_9O_5$ . Krystalle. —  $BaC_7H_9O_5$ . Gelblicher Niederschlag (aus verd. Alkohol).

Verbindung  $C_7H_8O_4$ , vielleicht Methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-maleinsäureanhydrid  
 $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{l} CH_2 \cdot C \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \end{array}$ . B. s. im Artikel  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[1-carbäthoxy-cyclopropyl]-propionitril,  
 S. 326. — Nach Juchtenleder riechendes Öl (KÜSTER, H. 172, 231, 237). Unlöslich in kaltem  
 Wasser, löslich in Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge  
 entsteht eine aus Wasser in Blätchen, aus Essigester in Nadeln kristallisierende Säure  $C_7H_{10}O_5$ ,  
 die bei 200° sublimiert. Gibt mit Kupferacetat in verd. Alkohol ein aus Wasser in Prismen  
 kristallisierendes Kupfersalz  $CuC_7H_8O_5$ .

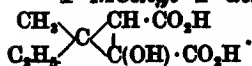
#### 4. 1.1-Dimethyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Oxy-carbonsäure



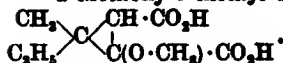
2-Methoxy-1.1-dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester, Methoxycaron-  
 säure-diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_2H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Kochen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-  
 $\beta, \beta$ -dimethyl-glutarsäure-diäthylester mit Natriummethylat-Lösung (ROTHSTEIN, STEVENSON,  
 THORPE, Soc. 127, 1079). —  $K_{p15}$ : 120°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure  
 (D: 1,5) fast quantitativ  $\alpha, \alpha$ -Dioxy- $\beta, \beta$ -dimethyl-glutarsäure (E II 8, 489).

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$ .

##### 1-Methyl-1-äthyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) $C_8H_{12}O_5 =$



##### 2-Methoxy-1-methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_8H_{14}O_5 =$



a) Niedrigerschmelzende Form, „cis-Form“. B. Neben der höherschmelzenden Form  
 und  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure beim Kochen von nicht näher beschriebenem  
 $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure-diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (SINGH,  
 THORPE, Soc. 123, 120). Beim Erhitzen der höherschmelzenden Form mit Acetanhydrid im Rohr  
 und Behandeln des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2529) mit Wasser (S., TH.). — Krystalle  
 (aus Chloroform). F: 141°. Löslich in Chloroform, Aceton und Essigester. — Liefert beim Kochen  
 mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) nicht näher beschriebene  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-  
 glutarsäure, die beim Destillieren unter vermindertem Druck in das Anhydrid der  
 $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure (Syst. Nr. 2475) und bei der Umsetzung mit o-Phenylendiamin  
 in  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -[3-oxo-3.4-dihydro-chinoxaly(2)]-n-valeriansäure (Syst. Nr. 3696) übergeht. Gibt  
 beim Kochen mit Acetylchlorid das entsprechende Anhydrid zurück.

b) Höherschmelzende Form, „trans-Form“. B. s. bei der niedrigerschmelzenden  
 Form. — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 149° (SINGH, THORPE, Soc. 123, 120). Schwerer  
 löslich in Chloroform als die niedrigerschmelzende Form. — Verhält sich gegen siedende Jod-  
 wasserstoffsäure (D: 1,7) wie die niedrigerschmelzende Form. Liefert beim Erhitzen mit Acetan-  
 hydrid im Rohr das Anhydrid der niedrigerschmelzenden Form (Syst. Nr. 2529).

##### 2-Äthoxy-1-methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{10}H_{16}O_5 =$

$C_{10}H_{16}O_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \begin{array}{l} CH \cdot CO_2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H \end{array} \end{array}$ . B. Beim Kochen von nicht näher beschriebenem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-  
 $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure-diäthylester mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (SINGH, THORPE,  
 Soc. 123, 119). — Krystalle (aus Benzol). F: 150°. — Bleibt beim Kochen mit konz. Alkalilauge  
 sowie mit konz. Salzsäure unverändert. Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht  
 in geringer Menge trans-1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E II 9, 525). Zer-  
 setzt sich bei gelindem Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure unter Bildung von  $\alpha$ -Methyl-  
 $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure und Kohlenoxyd.

#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_5$ .

##### 1. Cyclohexanol-(2)-malonsäure-(1), 2-Oxy-cyclohexylmalonsäure

$C_8H_{14}O_5 = H_2C \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CH_2 \end{array} CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Erwärmen von 2-Oxo-oktahydro-  
 cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2619) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge auf  
 60°, zuletzt auf Siedetemperatur (CORREY, R. 42, 409). —  $K_5C_8H_{14}O_5$ . Zersetzt sich in wäbr.  
 Lösung unter Bildung von nicht näher beschriebener 2-Oxo-oktahydrocumaron-carbonsäure-(3).  
 —  $Ag_2C_8H_{14}O_5$ . Krystalle. Schwer löslich.

**Diamid** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>·CH(CO·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Aufbewahren von 2-Oxo-oktahydrocumaron-carbonsäure-(3)-äthylester in überschüssigem alkoholischem Ammoniak (COFFEY, R. 42, 406, 407). — Krystalle. F: 227—228° (korr.; Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende Sodalösung langsam verseift. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig.

**Äthylester-hydracid** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·NH·NH<sub>2</sub>. *B.* Beim Schütteln von 2-Oxo-oktahydrocumaron-carbonsäure-(3)-äthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (COFFEY, R. 42, 406). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 184—185° (korr.; Zers.). — Reagiert mit Aceton unter Bildung einer bei 160—165° (Zers.) schmelzenden Verbindung.

**Dihydracid** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>·CH(CO·NH·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxo-oktahydrocumaron-carbonsäure-(3)-äthylester oder 2-Oxy-cyclohexylmalonsäure-äthylester-hydracid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (COFFEY, R. 42, 407, 408). — Krystallpulver. F: 226—227° (korr.). Sehr schwer löslich.

**2. Cyclopentan-essigsäure-(1)-glykolsäure-(1)** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> =

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 *B.* Das Silbersalz entsteht durch Behandeln des Lactons (Syst. Nr. 2619) mit verd. Ammoniak und anschließend mit Silbernitrat (BECKER, THORPE, Soc. 117, 1587). — Ag<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.

**3. 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(4)-dicarbonsäure-(2.3)** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> =

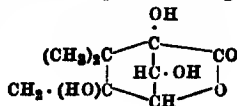
$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array}$$
 *B.* Durch längeres Behandeln von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) mit überschüssigem Natriumamalgam in Sodalösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur (FARMER, INGOLD, THORPE, Soc. 121, 152). — Krystalle (aus Wasser). F: 206°.

**4. 1.1-Diäthyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> =

$$\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 *B.* Neben etwas α-Oxo-β-β-diäthyl-glutarsäure bei kurzem Kochen von α-α'-Dibrom-β-β-diäthyl-glutarsäure-diäthylester mit 54%iger Kalilauge (DESHAPANDE, THORPE, Soc. 121, 1440). — Tafeln (aus Wasser oder Aceton + Benzol). F: 199—200°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und heißem Benzol. — Liefert weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat. Wandelt sich in Gegenwart von siedender 64%iger Kalilauge in ein Gleichgewichtsgemisch mit ca. 38% α-Oxo-β-β-diäthyl-glutarsäure um.

**Diäthylester** C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = HO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (DESHAPANDE, THORPE, Soc. 121, 1441). — Kp<sub>25</sub>: 180° bis 184°. — Löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure; nach kurzem Kochen erfolgt Verseifung.

**5. Trioxy-dihydro-α-camphylsäure** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (H 460). Ist wahrscheinlich als Lacton nebenstehender Formel anzusehen (LEWIS, SIMONSEN, Soc. 1936, 735).



**6. Oxy-carbonsäuren** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.

**1. Cyclohexanol-(1)-bernsteinsäure-(1), 1-Oxy-cyclohexylbernsteinsäure** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>C < 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$$
 > C(OH)·CH(CO<sub>2</sub>H)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Kochen des γ-Lactons (Syst. Nr. 2619) mit überschüssiger 0,1 n-Natronlauge (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1327). — Ag<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>.

**2. 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-malonsäure-(4), 2-Oxy-4-methyl-cyclohexylmalonsäure** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>2</sub>·HC < 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 > CH·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Durch Verseifung des Diamids mit 10%iger alkoholischer Kalilauge bei 60° (KÖTZ, HOFFMANN, J. pr. [2] 110, 117). — Krystalle. F: 96—99°. — Liefert bei raschem Erhitzen auf 90° das Lacton der 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 2460) sowie geringe Mengen einer bei 104—106° schmelzenden Verbindung. Gibt bei Oxydation mit kalter neutraler Permanganatlösung und nachfolgendem Erhitzen des Oxydationsprodukts auf 85° 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 1284).

**Diamid** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>(OH)·CH(CO·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Bei 2-tägiger Einw. von gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf das Lacton des 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-malonsäure-(4)-monoäthylesters (KÖTZ, HOFFMANN, J. pr. [2] 110, 117). — Krystalle. F: 225—226°.

3. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(3.5)**  $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$   $\left\{ \begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array} \right\} C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1309) mit 50%iger Kalilauge (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 79, 83). Neben anderen Produkten beim Kochen von 4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester mit Barytwasser oder Kalilauge (BH., S., *Soc.* 1927, 78, 82, 83). — Nadeln mit 0,5  $H_2O$  (aus Wasser). *F*: 191—192°. Optisch-inaktiv. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in geringer Menge inakt. 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) (E II 9, 564).

3. **Acetoxy-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5)**  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$ . *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(3.5) und Essigsäureanhydrid (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 84). — Nadeln (aus Wasser). — Zersetzt sich bei 207—208° quantitativ unter Bildung von inakt. 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5).

4. **1.1-Dimethyl-3-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -carboxy-propyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.2-dimethyl-3-carboxy-cyclopropyl]-isobuttersäure**  $C_{10}H_{16}O_5 = (CH_3)_2C \left\{ \begin{array}{l} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H \end{array} \right.$

a) Linksdrehende  $\alpha$ -Form. *B.* Neben der linksdrehenden  $\beta$ -Form (s. u.) und anderen Verbindungen beim Behandeln von d- $\Delta^3$ -Caren (E II 5, 94) mit Permanganat in Aceton bei 0° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 123, 557). — Prismen (aus Benzol). *F*: 132—133°.  $[\alpha]_D$ : —8,7° (Chloroform). Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Petroläther. — Wird von Permanganat in alkal. Lösung nicht angegriffen. Mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht bei ca. 40° cis-1.1-Dimethyl-3-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1284). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man das zugehörige  $\delta$ -Lacton (Syst. Nr. 2619) und geringe Mengen der isomeren linksdrehenden  $\beta$ -Form (s. u.). —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$ . Gelatinöser Niederschlag. Wird am Licht dunkel.

b) Linksdrehende  $\beta$ -Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Prismen (aus verd. Methanol). *F*: 192° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 123, 557). Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.  $[\alpha]_D$ : —24,4° (Chloroform). In allen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die linksdrehende  $\alpha$ -Form. — Gibt mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 70° aktive trans-1.1-Dimethyl-3-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1284).

## 7. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$ .

1. **Cycloheptan-essigsäure-(1)-glykolsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)**  $C_{11}H_{18}O_5 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{array} \right.$ . *B.* Aus dem entsprechenden Lacton (Syst. Nr. 2619) beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge (BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 131). —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_5$ .

2.  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2.2-dimethyl-3-carboxymethyl-cyclobutyl]-propionsäure**  $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \left\{ \begin{array}{l} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{array} \right\} CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ .

**$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2.2-dimethyl-3-carboxymethyl-cyclobutyl]-propionitril, Pinonsäurecyanhydrin**  $C_{11}H_{17}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_2H_4(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von dl-Pinonsäure (Syst. Nr. 1284) mit Kaliumcyanid und Salzsäure unter Eiskühlung (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 3, 772). — Krystalle (aus Benzol). *F*: ca. 94° (nach vorhergehendem Sintern). — Liefert beim Kochen mit 20%iger wässriger Salzsäure  $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -[ $\gamma$ -oxo-butyl]-butyrolacton (Syst. Nr. 2475); beim Kochen mit 10%iger absoluter alkoholischer Salzsäure entsteht daneben etwas dl-Pinonsäureäthylester. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung und nachfolgendem Zusatz von absol. Alkohol entstehen dl-Pinonsäureäthylester und ein unter 0,3 mm Druck bei 120—150° übergehendes Öl, das beim Kochen mit Chinolin in Xylol 2-Methyl-6-cyan-heptadien-(1.5)-essigsäure-(3)-äthylester (?) (E II 2, 678) gibt.

**Cyanhydrin des Pinonsäure-äthylesters**  $C_{12}H_{21}O_2N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_2H_4(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ . *B.* Aus einer unter Kühlung hergestellten Lösung von Pinonsäurecyanhydrin und Thionylchlorid in absol. Äther durch nachfolgendes Erwärmen mit absol. Alkohol auf dem Wasserbad (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 3, 774). —  $Kp_{0,4}$ : 150—152°.

3. 1.1-Dipropyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)  $C_{11}H_{18}O_5 =$

$(C_2H_5 \cdot CH_2)_2C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Durch längeres Kochen von  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -dipropyl-glutarsäure mit 60%iger Kalilauge (BAINES, THORPE, Soc. 123, 1212). In geringer Menge neben  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -dipropyl-glutarsäure beim Kochen von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -dipropyl-butylolacton- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester mit 64%iger oder 80%iger Kalilauge (B., TH.). Neben  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -dipropyl-glutarsäure bei der Einw. von 30%iger methylalkoholischer Kalilauge auf  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -dipropyl-glutarsäure-diäthylester (B., TH.). — Tafeln (aus Wasser). F: 214°. Löslich in Aceton, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und heißem Benzol. — Wandelt sich in Gegenwart von siedender 60%iger Kalilauge in ein Gleichgewichtsgemisch mit ca. 29%  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -dipropyl-glutarsäure um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: B., TH. Wird bei mehrtätigem Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad nicht acetyliert. — Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

b) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_5$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_{12}O_5$ .

[Cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)] - cyclopentan-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Cyclopentan-spiro-1-oxy-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_9H_{12}O_5 =$

$H_2C \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Neben höher- und niedrigerschmelzender 2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) mit Brom und Phosphor-pentabromid auf dem Wasserbad, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol und Kochen des erhaltenen, nicht näher beschriebenen Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-di-äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (LANFAR, THORPE, Soc. 123, 1686). — Krystalle (aus Chloroform). F: 163°. Unlöslich in absol. Äther. — Ist gegen wäbr. Kalilauge beständig. Geht beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) quantitativ in Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a) über. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2530). —  $Ag_2C_9H_{10}O_5$ .

Niedrigerschmelzende (cis)-2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)

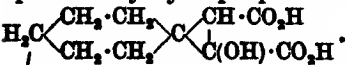
$C_{10}H_{14}O_5 =$   $H_2C \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 160° (LANFAR, THORPE, Soc. 123, 1688). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a). Geht bei der Einw. von Acetylchlorid in der Kälte in das entsprechende Anhydrid über. —  $Ag_2C_{10}H_{12}O_5$ .

Höher-schmelzende (trans)-2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)

$C_{10}H_{14}O_5 =$   $H_2C \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. s. o. im Artikel 1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 175° (LANFAR, THORPE, Soc. 123, 1687). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a). Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. —  $Ag_2C_{10}H_{12}O_5$ .

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_{14}O_5$ .

[Cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)] - cyclohexan-spiran-(1.1'), 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Cyclohexan-spiro-1-oxy-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{10}H_{14}O_5 =$



a) Niedrigerschmelzende (cis)-1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)  $C_{12}H_{14}O_5 =$   $H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Neben der höherschmelzenden

Form beim Kochen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (LANFAR, THORPE, Soc. 123, 2868). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 163°. — Ist gegen wäbr. Kalilauge beständig. Geht beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) quantitativ in Cyclohexan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a) über. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2530). —  $Ag_2C_{10}H_{12}O_5$ .



h) Höher-schmelzende (trans)-1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbon-  
säure-(2.3)  $C_{10}H_{14}O_5 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(OH) \cdot CO_2H \end{array}$  (E I 231). B. s. im vorangehenden  
Artikel. — Krystalle (aus feuchtem Äther). F: 217° (LANFAR, THORPE, Soc. 123, 2869). Un-  
löslich in trockenem Äther. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) Cyclo-  
hexan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a) und  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -pentamethylen-butyro-  
lacton- $\gamma$ -carbonsäure (Syst. Nr. 2619).

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_5$ .

[Cyclopropanol-(2)-dicarbon-säure-(2.3)]-cycloheptan-spiran-(1.1'),  
1.1-Hexamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbon-säure-(2.3), Cycloheptan-spiro-  
1-oxy-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)  $C_{11}H_{16}O_5 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(OH) \cdot CO_2H \end{array}$

B. Neben überwiegenden Mengen  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -hexamethylen-butylolacton- $\gamma$ -carbonsäure und etwas  
Cycloheptylideneessigsäure beim Kochen von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -hexamethylen-butylolacton- $\gamma$ -carbo-  
säure-äthylester (Syst. Nr. 2619) mit 64%iger Kalilauge oder 15%iger Natronlauge (BAKER,  
INGOLD, Soc. 123, 126, 133). Neben viel  $\alpha$ , $\alpha$ -Dioxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1) (Syst. Nr.  
1331a) und einem nicht näher untersuchten lactonartigen Produkt beim Kochen von  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-  
cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester mit 64%iger Kalilauge (B., Soc. 127, 1681). —  
Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 195° (B., I.).

#### 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbon-säure-(2.3) $C_{12}H_{18}O_5 =$

$H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$  B. Aus  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-di-  
äthylester beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (BAKER, Soc. 127, 1680). — Krystalle  
(aus Äther + Petroläther). F: 165°. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49)  
vorwiegend  $\alpha$ , $\alpha$ -Dioxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1) (Syst. Nr. 1331a) und wenig 1.1-Hexa-  
methylen-cyclopropan-dicarbon-säure-(2.3).

### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_5$ .

1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-  
carbonsäure-(3)-essigsäure-(3), Camphanol-(2)-  
carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)  $C_{12}H_{20}O_5$ , s. neben-  
stehende Formel.

#### Camphanol-(2)-[carbonsäure-(3)-methylester]-essigsäure-(3) $C_{14}H_{22}O_5 =$

$C_9H_{14} \begin{array}{l} \diagup CH \cdot OH \\ \diagdown C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$  B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Campher-  
carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester mit Natrium und Alkohol auf 140° (PALFRAY,  
A. ch. [9] 20, 370). — [ $\alpha_D^{25}$ : +49,4° (absol. Alkohol; c = 2,7).

### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{24}O_5$ .

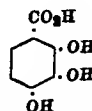
$\alpha$ -Trioxy-tetrahydroabietinsäure, „Trioxyabietinsäure“  $C_{20}H_{24}O_5$ . B. Aus  
„Oxyabietinsäure“ (S. 173) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung, neben anderen  
Produkten (RAO, SIMONSEN, J. indian Inst. Sci. [A] 9, 114; C. 1926 II, 2640). — Nadeln (aus  
verd. Methanol). Zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und  
Essigester, schwerer in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Hexan. Optisch-inaktiv. —  
Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Schwefelsäure eine „Dioxyabietinsäure“  $C_{20}H_{22}O_4$   
vom Schmelzpunkt 278° (S. 291). — Natriumsalz. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. —  
Calciumsalz. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Tafeln.

Methylester  $C_{21}H_{24}O_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure beim Behandeln mit Methyljodid  
(RAO, SIMONSEN, J. indian Inst. Sci. [A] 9, 115; C. 1926 II, 2640). — Nadeln (aus verd. Methanol).  
F: 172°.

### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_5$ .

1. 2.3.4-Trioxy-benzoessäure, Pyrogallol-carbonsäure-(4), Pyro-  
gallolcarbonsäure  $C_7H_6O_5$ , s. nebenstehende Formel (H 464; E I 232). Zur  
Bildung aus Pyrogallol und Kaliumdicarbonat in wäfr. Lösung vgl. WIDMER,  
Ph. Ch. [A] 140, 175. — Tafeln (durch Sublimation). F: 198° (SOMLO, Z. El. Ch.  
35, 779). — Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 173° und 200°  
sowie der Zersetzung beim Kochen mit Wasser: WIDMER, Ph. Ch. [A] 140, 168, 171. Kinetik  
der Reaktion pyrogallolcarbonsäures Kalium +  $H_2O \rightleftharpoons$  Pyrogallol + Kaliumdicarbonat bei 80°



und 95°: W. Bei längerem Erhitzen wäßriger Lösungen der freien Säure oder des Kaliumsalzes entsteht neben Pyrogallol auch etwas Gallussäure (W.). Elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung an einer Bleikathode bei 18—28°: SOMLO. — Gibt mit Titan(IV)-chlorid in Äther unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine rote bis braunrote Färbung (ROSENHEIM, SORGE, B. 53, 936). Mit Kaliumcyanid entsteht eine gelbe Färbung (WIDMER). — Eisen(II)-salz. Verhalten bei der Oxydation: ZERTSCHKE, A. 425, 239. — Eisen(III)-salz. Dunkelviolett (Z.). — Uranylsalz  $UO_3(C_6H_3O_5)_2 + 2H_2O$ . Grauschwarzes Krystallpulver. F: ca. 200° (Zers.) (MÜLLER, Z. anorg. Ch. 109, 242, 266). Geht beim Glühen in ein ziegelgelbes Oxyd über. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Durch Schwefelammonium entsteht eine rotbraune Färbung.

**2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure**  $C_8H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  (H 465). B. Durch längeres Behandeln von 4-Methoxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure-methylester mit wäßrig-methyl-alkoholischer Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 50° (PACSU, B. 56, 421). — Zersetzt sich bei 207—208°. Leicht löslich in Aceton, Methanol, heißem Wasser, Eisessig und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

**4-Oxy-2.3-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch längere Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 2.3-Dimethoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylester in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 45° (PACSU, B. 56, 423). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nach geringem Sintern bei 154—155°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Aceton, Essigester, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid eine braungelbe Färbung.

**2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 465; E I 232). B. Durch Oxydation von 2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd mit 4%iger Permanganat-Lösung (SCHAAF, LABOUCHERE, Helv. 7, 359) oder von [2.3.4-Trimethoxy-phenyl]-styryl-ke-ton mit Permanganat in kaltem Aceton (BRAND, COLLISCHONN, J. pr. [2] 103, 342). Beim Kochen von 2.3.4-Trimethoxy-benzonitril mit gesättigter alkoholischer Kalilauge (KARREB, REBMANN, ZELLEB, Helv. 3, 269). — F: 100° (SCH., L.).

**4-Methoxy-2.3-diäthoxy-benzoesäure**  $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Methoxy-2.3-diäthoxy-zimtsäure beim Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (WESSELY, STURM, B. 62, 119). Beim Erhitzen des Methylesters mit 1 n-Natronlauge (W., St.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 75° (korr.; nach vorhergehendem Sintern). Löslich in Äther und Ligroin.

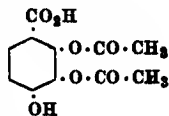
$\alpha'$ -[5.6-Dimethoxy-2-carboxy-phenoxy]- $\alpha$ -[6-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-aceton  $C_{20}H_{21}O_{10}N = HO_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$  (H 466).

H 466, Z. 33 v. u. statt „879“ lies „881“.

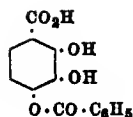
**3.4 (oder 2.4)-Dioxy-2 (oder 3)-acetoxy-benzoesäure, 2 (oder 3)-Acetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4)**  $C_8H_8O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Umkrystallisieren von 2.3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4) aus siedendem Wasser (PACSU, B. 56, 420). — Säulen (aus Aceton durch Chloroform). Zersetzt sich bei 192°. In heißem Wasser leichter löslich als 2.3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4); leicht löslich in Methanol, Aceton und heißem Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

**4-Oxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure, 2.3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_{10}O_7$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben wenig 2 (oder 3)-Acetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4) durch allmählichen Zusatz von eiskalter 2 n-Natronlauge zu Triacetylpyrogallolcarbonsäure in stark gekühlter Kaliumdicarbonatlösung unter Einleiten von Wasserstoff (PACSU, B. 56, 419). In geringer Menge bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Triacetylpyrogallolcarbonsäure in Methanol (P.). — Nadeln mit  $1H_2O$  (aus verd. Methanol). Schmilzt wasserfrei nach geringem Sintern bei 157°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Aceton, heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine dunkelrote Färbung. — Wird durch heißes Wasser teilweise zu 2 (oder 3)-Acetyl-pyrogallol-carbonsäure-(4) verseift.

**2.3.4-Triacetoxy-benzoesäure, Triacetylpyrogallolcarbonsäure**  $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pyrogallol-carbonsäure-(4) und überschüssigem Acetanhydrid beim Kochen (FRÄNKEL, Bio. Z. 184, 384) oder Erwärmen in Gegenwart von Zinkchlorid (PACSU, B. 56, 418). — Krystalle (aus Xylol oder Eisessig), Prismen (aus verd. Methanol). F: 164° (F.; P.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Chloroform, löslich in Methanol, Äther, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Benzol und Ligroin (P.). — Löst sich leicht in heißem Wasser unter teilweiser Verseifung (P.). Geht beim Kochen in Methanol in 4-Oxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure über (P.). Liefert in Kaliumdicarbonat-Lösung bei allmählichem Zusatz von 2 n-Natronlauge unter starker Kühlung in einer Wasserstoff-Atmosphäre 4-Oxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure und wenig 3.4 (oder 2.4)-Dioxy-2 (oder 3)-acetoxy-benzoesäure (P.). — Pharmakologische Wirkung: F.



**2.3-Dioxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, 1-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diacetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure mit 5n-Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (PACSV, *B.* 56, 422). — Blättchen (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 210° bis 211°. Leicht löslich in warmem Methanol, Aceton, heißem Eisessig und Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot.



**2.3-Diacetoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, 2.3-Diacetyl-1-benzoyl-pyrogallol-carbonsäure-(4)**  $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure in Aceton + Natronlauge mit Benzoylchlorid in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei  $-15^\circ$  (PACSV, *B.* 56, 421). — Nadeln (aus Ligroin + Chloroform). *F.*: 161° bis 162°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit 5n-Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 2.3-Dioxy-4-benzoyloxy-benzoesäure.

**3.4-Dimethoxy-2-carboxymethoxy-benzoesäure**  $C_{11}H_{12}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 466).

*H* 466, *Z.* 25 v. u. statt „879“ lies „881“.

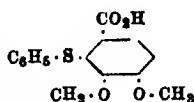
**4-Methoxy-2.3-dialthoxy-benzoesäure-methylester**  $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester beim Behandeln mit Diazomethan in Äther (WESSLEY, STURM, *B.* 62, 119). —  $Kp_{0,2}$ : 140—145°.

**4-Methoxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure-methylester**  $C_{12}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . — *B.* Aus 4-Oxy-2.3-diacetoxy-benzoesäure in Aceton und Diazomethan in Äther (PACSV, *B.* 56, 420). — Tafeln (aus verd. Methanol). *F.*: 108°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**2.3-Dimethoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylester**  $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.3-Dioxy-4-benzoyloxy-benzoesäure in Aceton und Diazomethan in Äther (PACSV, *B.* 56, 423). — Krystalle (aus verd. Methanol). *F.*: 79—80°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in heißem Ligroin.

**2.3.4-Trimethoxy-benzonitril, 4-Cyan-pyrogallol-trimethyläther**  $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von Pyrogalloltrimethyläther mit Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 269). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 58°.

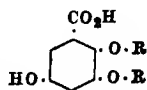
**3.4-Dimethoxy-2-phenylmercapto-benzoesäure, 5.6-Dimethoxydiphenylsulfid-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_4S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2-Brom-voratrumsäure auf Thiophenol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupforacetat in siedendem Isoamylalkohol (ROBERTS, SMILES, *Soc.* 1929, 870). — Krystalle. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 15° 3.4-Dimethoxy-thioxanthon (Syst. Nr. 2535).



**2.3.4-Trioxy-thiobenzoesäure-allylamid, Pyrogallol-thiocarbonsäure-(4)-allylamid**  $C_{10}H_{11}O_3NS = (HO)_3C_6H_3 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von Pyrogallol und Allylsenfel mit trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KARRER, WEISS, *Helv.* 12, 555). — Gelbliches Krystallpulver. *F.*: 206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und siedendem Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. In wäbr. Natronlauge mit brauner Farbe löslich; beim Erhitzen tritt Senfölgerruch auf, und die Lösung färbt sich rot.

**2. 2.3.5-Trioxy-benzoesäure, Oxyhydrochinon-carbonsäure-(6)**  $C_7H_6O_5$ ; s. nebenstehende Formel ( $R = H$ ).

**5-Oxy-2.3-dimethoxy-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel ( $R = CH_3$ ). *B.* In mäßiger Ausbeute neben 4.5-Dimethoxy-benzol-tricarbon-säure-(1.2.3) beim Behandeln von 6-Diazo-hemipinsäure (Syst. Nr. 2201) in saurer Lösung mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (FALTIS, KLOBER, *M.* 58/54, 633; vgl. *F.*, *KL.*, *B.* 62, 1042). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 186—188°.

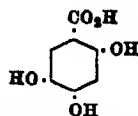


**2.3.5-Trimethoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Oxy-2.3-dimethoxy-benzoesäure beim Behandeln mit überschüssigem Diazomethan in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit 2n-Kalilauge (FALTIS, KLOBER, *M.* 58/54, 634). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). *F.*: 101—102° (*F.*, *K.*), 105° (SMITH, LA FORGE, *Am. Soc.* 58 [1931], 3074).

4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.3' oder 2.3')  $C_{14}H_{10}O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  s. u.

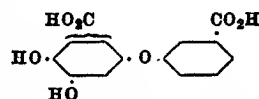
4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4' oder 2.4')  $C_{14}H_{10}O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  s. u.

3. 2.4.5-Trioxo-benzoessäure, *Oxyhydrochthon-carbonsäure*-(5)  $C_7H_6O_5$ , s. nebenstehende Formel (H 468; E I 233). B. Beim Erhitzen von 2'.4'.5'-Trioxo-benzophenon-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd auf 210° (ORNDORFF, WILLARD, *Am. Soc.* 51, 1469).



2.4.5-Trimethoxy-benzoessäure, Asaronsäure  $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 468; E I 234). B. Durch Oxydation von Asarylaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (VAN ALPHEN, *R.* 46, 197). Durch Oxydation von 2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure (ARAKI, MIYASHITA, *C.* 1929 II, 2469; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 95).

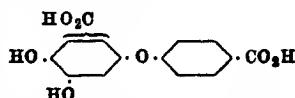
4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3' oder 3.3')  $C_{14}H_{10}O_7$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.3') oder deren Trimethylester mit Jodwasserstoffsäure (FALTIS, ZWERINA, *B.* 62, 1040). — Sehr lichtempfindliches gelbes Pulver. F: 248° (Zers.).



Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine ziemlich beständige Blaufärbung, die auf Zusatz von wenig Sodalösung über Grün in Violett übergeht.

4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.4' oder 3.4')

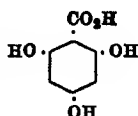
$C_{14}H_{10}O_7$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4') oder deren Trimethylester mit Jodwasserstoffsäure (FALTIS, ZWERINA, *B.* 62, 1039). — Am Licht sich bräunendes Pulver. Zersetzt sich



oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Wird in der Alkalischmelze selbst unter gelinden Bedingungen vollkommen zersetzt. — Gibt mit verd. Ammoniak eine Rosafärbung, die beim Kochen in Grün übergeht. Sehr verd. Eisenchlorid-Lösung gibt eine unbeständige Hellblaufärbung, die auf Zusatz von wenig Sodalösung violettrot, dann feuerrot wird.

4. 2.4.6-Trioxo-benzoessäure, *Phloroglucincarbonsäure*  $C_7H_6O_5$ ,

s. nebenstehende Formel (H 468; E I 234). Kinetik der Reaktion phloroglucin-carbonsaures Kalium + Wasser  $\rightleftharpoons$  Phloroglucin + Kaliumdicarbonat bei 40°, 49° und 60°: WIDMER, *Ph. Ch.* [A] 140, 186. — Elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung an einer Bleikathode bei 10—55°: SOMLO, *Z. El. Ch.* 85, 778. Das Kaliumsalz liefert mit 1 Mol Acetanhydrid in verd. Natronlauge unter Eiskühlung 2.6-Dioxy-4-acetoxy-benzoessäure (LESSER, GAD, *B.* 59, 236).



2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoessäure  $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$  (H 469; E I 235). B. Zur Bildung aus der Natriumverbindung des Phloroglucindimethyläthers und Kohlendioxyd bei 110—120° und 6 Atm. Druck vgl. JOSEPHSON, *Ark. Kemi* 9, Nr. 36, S. 9; *C.* 1927 I, 1444. — F: 153—155° (Zers.).

4-Methoxy-2.6-diäthoxy-benzoessäure  $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylesters mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (SONN, WINZER, *B.* 61, 2306). — Tafeln (aus Methanol). F: 166° (Zers.).

2.6-Dioxy-4-acetoxy-benzoessäure  $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2.4.6-Trioxo-benzoessäure mit 1 Mol Acetanhydrid in wäßr. Natronlauge unter Eiskühlung (LESSER, GAD, *B.* 59, 236). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 177—178° (korr.; Zers.). Gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung. — Spaltet sehr leicht Kohlendioxyd ab.

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester  $C_9H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 469). B. Aus 1 Mol 2.4.6-Trioxo-benzoessäure und 2 Mol Diazomethan in Äther (SONN, WINZER, *B.* 61, 2305).

2-Oxy-4-methoxy-6-äthoxy-benzoessäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben 4-Methoxy-2.6-diäthoxy-benzoessäure-methylester beim Behandeln von 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoessäure-methylester mit Diazomethan in Äther (SONN, WINZER, *B.* 61, 2305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4-Methoxy-2.6-diäthoxy-benzoessäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Methanol). F: 95° (SONN, WINZER, *B.* 61, 2306).

**2 (oder 4) - Oxy - 4.6 (oder 2.6) - diäthoxy - benzoessäure - äthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot (O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von 2.4 (oder 2.6) - Dioxy - 6 (oder 4) - carbomethoxyoxy - benzoessäure (E I 235) mit Diazotäthau in Äther und nachfolgenden Aufbewahren in wäßrig - alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (SONN, WINZER, *B.* 61, 2305). — Blättchen (aus Methanol). F: 180—181° (unkorr.).

**2.4.6 - Trioxy - benzamid, Phloroglucin - thiobenzimid - carbonensäure - amid**  $C_7H_7O_3N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 2.4.6 - Trioxy - thiobenzimidphenyläther - hydrochlorid mit verd. Salzsäure (BORSCH, NIEMANN, *B.* 62, 1745). — Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255° nach vorangehendem Sintern. Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot.

**x - Brom - 2 (oder 4) - oxy - 4.6 (oder 2.6) - dimethoxy - benzoessäure**  $C_8H_7O_4Br = HO \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von 2n - Brom - Bromwasserstoffsäure auf 2 (oder 4) - Oxy - 4.6 (oder 2.6) - dimethoxy - isophthalsäure in Eisessig bei 20° (LEUCHS, *A.* 460, 14). — Nadeln. F: 220° (Zers.).

**2.4.6 - Trioxy - thiobenzoesäure - S - methylester, Phloroglucin - thiobenzimid - carbonensäure - S - methylester**  $C_8H_9O_4S = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2.4.6 - Trioxy - thiobenzimidmethyläther - hydrochlorid mit verd. Salzsäure (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1750). — Krystalle (aus 10%igem Alkohol). F: 190° (korr.).

**2.4.6 - Trioxy - thiobenzoesäure - äthylamid, Phloroglucin - thiobenzimid - carbonensäure - äthylamid**  $C_9H_{11}O_3NS = (HO)_3C_6H_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von Phloroglucin und Äthylsenföl mit trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KARRE, WEISS, *Helv.* 12, 555). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 152°.

**2.4.6 - Trioxy - thiobenzimidmethyläther**  $C_8H_9O_3NS = (HO)_3C_6H_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Methylthiocyanat auf Phloroglucin bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther; die Reaktion wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff vervollständigt (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 1748, 1749). — F: 223—226° (korr.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $C_8H_9O_3NS + HCl$ . F: 255—256° (korr.).

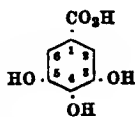
**2.4.6 - Trioxy - thiobenzimidphenyläther**  $C_{13}H_{11}O_3NS = (HO)_3C_6H_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Aufbewahren von Rhodanbenzol und Phloroglucin bei Gegenwart von Zinkchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther (BORSCH, NIEMANN, *B.* 62, 1745). — Gelb; amorph. —  $C_{13}H_{11}O_3NS + HCl + H_2O$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure), die beim Erhitzen gelb werden. F: 232—233° (Zers.). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in Thio-phenol und 2.4.6 - Trioxy - benzamid gespalten.

**2.4.6 - Triacetoxy - thiobenzacetimidphenyläther**  $C_{31}H_{19}O_7NS = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3)S \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Aufbewahren des Hydrochlorids der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat bei Zimmertemperatur (BORSCH, NIEMANN, *B.* 62, 1745). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 96—98°. [GRIMM]

### 5. 3.4.5 - Trioxy - benzoessäure, Pyrogallol - carbonensäure - (5),

**Gallussäure**  $C_7H_4O_6$ , s. nebenstehende Formel (H 470; E I 236). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Gallussäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *V.* Im Pericarp von *Rhus glabra* L. (SANDO, BARTLETT, *J. agric. Res.* 22, 221; *C.* 1925 I, 98). Im alkoh. Extrakt aus den Blütensprossen des Fichtenspargels (*Monotropa Hypopitys* L.)

(GORIS, *C. r.* 176, 1826). Zum Vorkommen in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos Uva-ursi* Spr.; vgl. H 471) vgl. noch KROEBER, *P. C. H.* 65, 641; *C.* 1925 I, 407. — *B.* Geringe Mengen Gallussäure entstehen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pyrogallol - carbonensäure - (4) durch Umsetzung von Pyrogallol mit Kaliumdicarbonat (WIDMER, *Ph. Ch.* [A] 140, 175) und bilden sich auch bei längerem Erhitzen von Pyrogallol - carbonensäure - (4) oder deren Kaliumsalz mit Wasser (W.). Gallussäure entsteht bei der Hydrolyse von Acertannin (Syst. Nr. 2431) mit 5%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PERKIN, UYEDA, *Soc.* 121, 69); entsteht auf gleiche Weise auch aus einem in den Blättern von *Acer ginnala* vorkommenden amorphen Gerbstoff (P., U., *Soc.* 121, 72). Neben Gallussäureamid bei 12 - stdg. Erwärmen von Tannin mit verd. Ammoniak und  $NaHSO_3$  - Lösung auf 50° (H. E. FIERZ - DAVID, L. BLANGY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 163). — Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch - technischer Produkte [Berlin 1931], S. 199.



### Physikalische Eigenschaften.

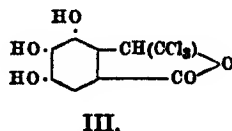
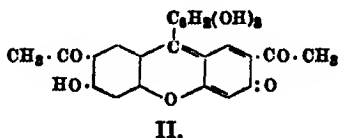
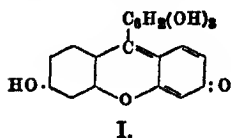
Gallussäure schmilzt unter Zersetzung bei ca. 220° (KUNZ - KRAUSE, MANICKE, *B.* 53, 198). Lichtabsorption wäßr. Lösungen zwischen 3600 und 2200 Å: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 270, 272; *C.* 1923 I, 1632. Verteilung zwischen Wasser und Äther und zwischen Glycerin und Aceton

bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 621, 732. Bewegung auf Wasseroberflächen: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* 162, 23. Adsorption an Tierkohle aus wäBr. Lösung: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* 48, 277. Einfluß auf die Koagulation von alkal. Caseinlösungen: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOVA, *Koll.-Z.* 88, 241; *C.* 1926 I, 3306; auf das Quellungsvermögen von Kollagen: MEUNIER, LE VIER, *C. r.* 189, 913; zur Wirkung auf Protein-Sole vgl. a. DE JONG, *R.* 48, 57. Einfluß auf das Drehungsvermögen von Ammonium-dimolybdo-l-malat  $(NH_4)_2[(MoO_4)_2(C_2H_4O_6)_2]$  (E II 8, 283) in wäBr. Lösung: DARMOIS, HONNELAITRE, *C. r.* 179, 631; H., *A. ch.* [10] 8, 48. Verhält sich bei der konduktometrischen Titration mit Natronlauge wie eine dreibasische Säure (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 112, 194). Zur Erhöhung der Leitfähigkeit durch Borsäure (E I 236) vgl. noch BÖSECKEN, *Verh. Akad. Amsterdam* 84 [1925], 190. Gallussäure hemmt die Autoxydation von Aldehyden, von Terpentinöl und von fetten Ölen (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* 174, 259).

Chemisches Verhalten.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen von Gallussäure (H 473) beginnt bei 190° und wird durch starkes Verreiben oder Beimischung von Pyrogallol, Glaspulver oder Blutkohle beschleunigt (WIDMER, *Ph. Ch.* [A] 140, 174); nach KUNZ-KRAUSE, MANICKE (*B.* 58, 198) erfolgt bei 210—215° geringfügige, bei 225—230° lebhaftere Zersetzung; bei raschem Erhitzen auf 240—250° erhält man außer Pyrogallol und anderen Produkten auch Rufigallussäure (1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon; E II 8, 604) (K.-K., M.). Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 190° und 215° und der Zersetzung beim Kochen mit Wasser (E I 237): WIDMER, *Ph. Ch.* [A] 140, 170, 173. Bei 2-tägigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° bis 150° wird ca.  $\frac{1}{2}$  Mol Kohlendioxyd abgespalten (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 58/54, 941). Zur Zersetzung beim Erhitzen mit Anilin (E I 237) vgl. KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ar.* 1929, 563; in Gegenwart von Pyridin erfolgt die Kohlendioxyd-Abspaltung bei 110—150° (K.-K., M.); zur Überführung in Pyrogallol vgl. ferner Nitritfabrik A.-G., D.R.P. 335153; *C.* 1921 II, 962; *Frdl.* 18, 253.

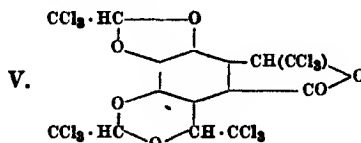
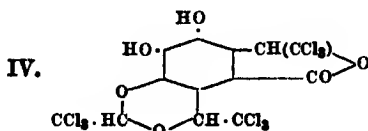
Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, *A.* 457, 59. Oxydation von Eisen(II)- und Eisen(III)-gallat s. S. 338. Gallussäure liefert bei der Oxydation mit Chlordioxyd in Gegenwart von Vanadiumchlorid in Wasser im Dunkeln hauptsächlich Oxalsäure, wenig Maleinsäure und beträchtliche Mengen eines öligen Produkts (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* 58, 1400). Bei der elektrolytischen Reduktion von Gallussäure an Bleikathoden in wäBriger oder wäBrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 50—60° entstehen Pyrogallol, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (SOMLO, *Z. El. Ch.* 35, 776). Einw. von Jodwasserstoffsäure s. o. Gallussäure gibt mit Titantetrachlorid in Äther unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine rote bis braunrote Färbung (ROSENHEIM, SORGE, *B.* 58, 936). Reaktion mit Arsenigsäure und Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] 122, 126; 124, 202; *Svensk kem. Tidskr.* 40, 278; *C.* 1929 I, 643.



Gallussäure wird in Gegenwart von Chlorwasserstoff durch Methanol und Butylalkohol vollständig, durch Isopropylalkohol zu höchstens 60% verestert (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1358, 1360). Versetzt man eine Suspension von 100 g bei 100° getrockneter Gallussäure in 700 cm<sup>3</sup> Wasser im Lauf von etwa 2 Stdn. unter Schütteln und Kühlung mit 180 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat (vgl. H 474) und einer Lösung von 87 g Natriumhydroxyd in 300 cm<sup>3</sup> Wasser, so erhält man 3.4-Dimethyläther-gallussäure-methylester, Trimethyläthergallussäure-methylester, nicht näher beschriebenen 3(oder 4)-Methyläther-gallussäure-methylester und die entsprechenden freien Säuren (СПАТН, РÖДЕР, *M.* 48, 104). Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glykol oder Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, BRABBE, *M.* 50, 161—172. Gallussäure gibt beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf ca. 200° 6-Oxy-9-[3.4.5-trioxy-phenyl]-fluoron (Formel I; Syst. Nr. 2568) (SEN, SIBCAR, *J. indian chem. Soc.* 1, 163; *C.* 1925 I, 1993); analog erhält man bei der Einw. von Gallussäure auf Resacetophenon in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—165° 6-Oxy-2.7-diacetyl-9-[3.4.5-trioxy-phenyl]-fluoron (Formel II) (CHAKRAVARTI, *Am. Soc.* 46, 685). Bei der Kondensation von Gallussäure mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure bildet sich je nach den Mengenverhältnissen 4.5.6-Trioxo-3-trichlormethyl-phthalid (Formel III; Syst. Nr. 2552), das Lacton  $C_{12}H_8O_6Cl_3$  (Formel IV; Syst. Nr. 2966) oder das Lacton  $C_{12}H_8O_6Cl_{12}$  (Formel V; Syst. Nr. 3030) (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 119, 202, 206, 208). Gallussäure wird beim Behandeln mit Keten in Äther nicht acetyliert (VAN ALPHEN, *R.* 44, 840). Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure und 3 Mol Natronlauge 5.6-Dioxy-3-carboxy-

phenoxyessigsäure (S. 342) (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1361). Gibt beim Kochen mit Chloroessigsäureäthylester und 1 Mol Natronlauge geringe Mengen Galloylgykolsäure (S. 344); beim Kochen mit Chloracetamid und 1 Mol Natronlauge erhält man Galloylgykolsäureamid (CH., *Am. Soc.* 48, 1361, 1362). Gibt mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal in Eisessig und starker Salzsäure, zuletzt bei 100°, 4.5.6-Trioxy-3-aminomethyl-phthalid (Syst. Nr. 2644) (HINSBERG, *B.* 56, 855; H., MAYER, *B.* 60, 1915). Verhalten gegen Arsonoessigsäure s. S. 336. Kondensation mit Cumarinaldehyd-(6) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 120—130°: SEN, CHAKRAVARTY, *Am. Soc.* 50, 2435.

H 475, Z. 17 v. o. statt „B. 25“ lies „B. 20“.



#### Pharmakologisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Über das pharmakologische Verhalten von Gallussäure vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 602; vgl. a. SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 129; *C.* 1925 I, 2699 (Wirkung auf *Bac. tuberculosis*).

Über Verhalten als Gerbstoff vgl. DE JONG, *R.* 48, 57; THOMAS, KELLY, *Ind. eng. Chem.* 17, 41; *C.* 1925 I, 2134; vgl. a. MEUNIER, LE VIET, *C. r.* 189, 913.

Nachweis durch thermische Zersetzung und Identifizierung des entstandenen Pyrogallols: CELSI, *C.* 1928 I, 2850. Gallussäure fluoresciert im ultravioletten Licht bläulich (KLOSS, SEIFEIT, *C.* 1927 II, 1211, 1212). Gibt mit seleniger Säure in konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 813; *C.* 1926 II, 926). Ammoniakalische Kupferacetat-Lösung erzeugt eine grüne Färbung (K., S.). Gibt mit Kaliumantimonyltartrat einen farblosen Niederschlag, mit Molybdaten eine intensive chromgelbe Färbung, mit Chromaten eine grünlichgelbe, mit Vanadinsäure eine intensive blauschwarze Färbung (CELSI). Gibt mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure eine braune Färbung; die Lösung wird beim Verdünnen farblos, beim Übersättigen mit Natronlauge intensiv grün (PAREI, *C.* 1924 I, 692). Gallussäure gibt mit einer Lösung von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine violette Färbung; die Reaktion ist sehr empfindlich, aber nicht spezifisch (REIF, *Bio. Z.* 161, 131). Intensität der Farbreaktion mit Kaliumcyanid (vgl. H 476; E I 237) bei verschiedenem  $pH$ : LOEWE, LANGE, *Ar.* 1925, 109.

Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* 41, 503; *C.* 1926 II, 76; *Ar.* 1927, 292. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform, durch Überführung in verschiedene Salze und mit Hilfe der Reaktionen mit Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 381.

Colorimetrische Bestimmung neben Tannin auf Grund der Farbreaktion mit Eisen(II)-sulfat in Gegenwart von Tartrat: MITCHELL, *Analyst* 48, 2; *C.* 1923 II, 862; NICHOLSON, RHIND, *Analyst* 49, 507; *C.* 1925 I, 926. Gallussäure gibt mit Osmiumtetroxyd (ebenso wie Pyrogallol und Tannin) in verd. Lösung eine rötlichviolette, in konz. Lösung eine fast schwarze Färbung; colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: MITCHELL, *Analyst* 49, 162; *C.* 1924 II, 787. Bestimmung durch Titration mit Lackmus als Indikator: FREUDENBERG, VOLLBRECHT, *H.* 116, 282; vgl. dagegen NICHOLSON, RHIND, *Analyst* 49, 506; durch Titration mit Bromkresolpurpur als Indikator: O. TH. SCHMIDT, *A.* 476, 263. Konduktometrische Titration s. S. 336. Gehaltsbestimmung durch Überführung in Wismutsubgallat und Wägung: HIRSCH, *Ch. Z.* 51, 718; *C.* 1927 II, 2216.

#### Salze der Gallussäure.

Calciumsalz (vgl. H 477). Verhalten als Emulgierungsmittel für Wasser in Öl-Emulsionen: KRANTZ, GORDON, *C.* 1929 II, 2166. — Calciumsalz einer Gallus-Milchsäure. *B.* Aus Gallussäure und Calciumlactat in siedendem wäßrigem Aceton (KOLSHORN, D.R.P. 343150; *Frdl.* 13, 789). Fast farbloses Pulver. — Aluminiumsalz (vgl. H 477). Pulver. Oxydiert sich an der Luft unter Graufärbung und löst sich dann in Salzsäure mit gelber Farbe (ZETZSCHE, LOOSLI, *A.* 445, 292, 295).

„Antimonylgallussäure“  $HO \cdot SbC_7H_5O_5$  (H 477). Vgl. dazu CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1367. Komplexverbindungen von Antimonylgallussäure mit Natriummalonat und Natriumlävulinat: I. G. Farbenind., D.R.P. 454761; *C.* 1928 I, 1232; *Frdl.* 16, 2630; mit thioglykolsäurem Natrium: I. G. Farbenind., D.R.P. 458089; *Frdl.* 16, 2653. — Neutrales Wismut-salz  $Bi(C_7H_5O_5)_3$ . Graugelbe Tetraeder (PERLING, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 31, 436; *C.* 1922 I, 548).

Hydrolyse durch Wasser bei 18°, 50° und 100°: P. — Basisches Wismutsalz, Bismutum subgallicum, Dermatol  $BiC_2H_3O_4$  (H 477; E I 237). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TELEROW, *C.* 1928 II, 2353. Darstellung durch Umsetzen von Gallussäure mit Wismutcarbonat: SCHAMELHOUT, *C.* 1926 II, 790; mit basischem Wismutnitrat: TELEROW; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte (Berlin 1931), S. 179. Hydrolyse durch Wasser bei 18°, 50° und 100°: PERLING, *Ber. d. sch. pharm. Ges.* 81, 437; *C.* 1922 I, 548. — Gallussäurewismutoxyjodid, Airoi  $IBiC_2H_3O_4$  (H 477; E I 237). Ist nach BACHEM, KRIENS (*Bio. Z.* 120, 248) ziemlich leicht löslich in Wasser und spaltet in wäsr. Suspension am Sonnenlicht Jod ab. — Über trypanocid Wirkung eines Natriumbismutylgallats vgl. BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] 102 [1927/28], 4. Über ein komplexes Quecksilber(II)-wismutsalz vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 414191; *C.* 1925 II, 770; *Frdd.* 15, 1611.

Gallussäuremolybdite (vgl. s. GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53, Molybdän [Berlin 1935], S. 337): Guanidinsalz  $CH_5N_3 + H[(HO)_2MoOC_2H_3O_4] + 2H_2O$ . B. Aus  $(NH_4)_2[MoOCl_4]$ , Gallussäure und Guanidincarbonat in warmem Wasser (WENLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 189, 208). Hellbraunes Pulver. — Äthylendiaminsalze. Bei der Umsetzung von  $(NH_4)_2[MoOCl_4]$  mit Gallussäure und Äthylendiamin in Wasser, zuletzt bei Siedetemperatur, erhält man die Salze  $C_2H_4N_2 + 2H[(HO)_2MoOC_2H_3O_4] + 3H_2O$  (braunrotes, wasserlösliches Kristallpulver; läßt sich nicht aus Wasser umkristallisieren) und  $3C_2H_4N_2 + 4H[(HO)_2MoOC_2H_3O_4] + 8H_2O$  (hellbraunes Pulver; schwer löslich in Wasser) (W., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 189, 207, 208). — Molybdänsäuregallate (vgl. GMEILINS Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 53, S. 337):  $(NH_4)_2[MoO_3(C_2H_3O_4)_2]$ . B. Aus 1 Mol  $MoO_3$  und 2 Mol Ammoniumgallat in heißem Wasser (FERNANDES, *G.* 53, 515). Dunkelrot. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Na_2[MoO_3(C_2H_3O_4)_2]$ . Dunkelrot. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). —  $K_2[MoO_3(C_2H_3O_4)_2]$ . Dunkelrot. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). —  $K_3[(MoO_3)_2(C_2H_3O_4)_2]$ . B. Aus 3 Mol  $MoO_3$  und 2 Mol Kaliumgallat in siedendem Wasser (F., *G.* 53, 516). Dunkelbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $K[MoO_3(C_2H_3O_4)]$ . B. Aus je 1 Mol  $MoO_3$  und Kaliumgallat in siedendem Wasser (F., *G.* 53, 515). Braunes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ba[MoO_3(C_2H_3O_4)]_2$ . Hellbraunes Pulver (F.), dunkelbraunes Kristallpulver (aus Wasser) (WENLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 188, 205). Leicht löslich in Wasser (F.). Zersetzt sich in feuchtem Zustand an der Luft unter Grünfärbung (F.). —  $Tl[MoO_3(C_2H_3O_4)]$ . Grünlichgelb, amorph. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Säuren (F.). —  $Ni[MoO_3(C_2H_3O_4)]$ . Grünlichschwarz, mikrokristallinisch (F.). — Bariumthiomolybdänsäuregallat. B. Aus Gallussäure,  $(NH_4)_2MoO_4S_2$  und Bariumcarbonat in Wasser (F., PALAZZO, *G.* 57, 574). Rote Kristalle.

Wolframsäuregallate (vgl. s. GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54, Wolfram [Berlin 1933], S. 336):  $K_2[WO_3(C_2H_3O_4)_2]$ . B. Beim Kochen von Kaliumwolframat mit überschüssiger Gallussäure in Wasser (FERNANDES, *G.* 53, 517). Dunkelbraun, amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $K[WO_3(C_2H_3O_4)]$ . B. Aus Kaliumwolframat und einem geringen Überschuß an Gallussäure (F., *G.* 53, 518). Gleich dem vorangehenden Salz. —  $Ba(WO_3(C_2H_3O_4))_2$ . B. Aus Pyridin-wolframsäuregallat  $2C_2H_4N + H_2[WO_3(C_2H_3O_4)] + 3H_2O$  (Syst. Nr. 3061) und Bariumchlorid in Wasser (WENLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 204). Schokoladenfarbener Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser. —  $K_2[(WO_3)_2(C_2H_3O_4)_2]$ . B. Aus Gallussäure und überschüssigem Kaliumwolframat (F., *G.* 53, 518). Braun. Unlöslich in Wasser.

Salze von Uranyl-gallussäuren:  $K_2[UO_2(C_2H_3O_4)_2]$ . Schwarz, kristallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (FERNANDES, *G.* 53, 518). —  $K[UO_2(C_2H_3O_4)]$ . Rötlichschwarz. Leicht löslich in Wasser (F., *G.* 53, 519). —  $K_2[(UO_2)_2(C_2H_3O_4)_2]$ . Schwer löslich in Wasser (F., *G.* 53, 520).

Über Eisen(II)-gallate und das Verhalten ihrer wäsr. Lösungen gegen Luft vgl. ZETTSCH, *A.* 485, 239, 244, 255, 256. — Eisen(III)-gallate (vgl. s. GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59, Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 549):  $H[Fe(C_2H_3O_4)] + 3H_2O$ . B. Durch Umsetzung von Gallussäure mit 1 Mol Eisen(II)-sulfat bei Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol Natronlauge und Schütteln der Reaktions-Lösung mit Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemisch (Z., *A.* 485, 247, 259). Violettblaues, mikrokristallinisches Pulver. Das lufttrockene Salz gibt im Exsikkator 1,5  $H_2O$  ab und nimmt sie an der Luft wieder auf. Zersetzt sich beim Erhitzen. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Salzsäure mit hellgelber, in Ammoniak mit violetter, in Alkalien je nach den Mengenverhältnissen mit blauer, weinroter oder orange-roter Farbe; die alkal. Lösungen entfärben sich bei Gegenwart von Sauerstoff; in stark alkalischer Lösung bildet sich ein gelbes Oxydationsprodukt. —  $Fe[Fe(C_2H_3O_4)]_2 + 12H_2O$  (?). B. Durch Umsetzung von 3 Mol Gallussäure mit 4 Mol Eisen(II)-sulfat in alkal. Lösung und Schütteln des Reaktionsgemisches mit Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemisch (Z., *A.* 485, 245, 260). Blauvioletter Pulver; gleicht im allgemeinen dem vorangehenden Salz. Wird durch Alkalien unter Abscheidung von Eisen(III)-hydroxyd zersetzt. Sehr leicht oxydierbar; bei längerem Erwärmen auf 85—90° bleibt rotes Eisenoxyd zurück. — Über Bildung von dunkelgefärbten Produkten („Tintensalzen“) und Kohlendioxid-Entwicklung bei der Oxydation von Eisen(III)-gallaten mit Luft in wäsr. Lösung vgl. Z., *A.* 485, 240—249, 253—257; Oxydation in wäsr. Lösung



durch Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur oder durch Luft bei Siedetemperatur führt unter intermediärer Bildung von Purpurogallin und anderen Produkten zu Eisen(II)-oxalat und dunkelgefärbten Produkten (Z., LOOSLI, A. 445, 287, 288).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Gallussäure.

Galloflavin  $C_{11}H_8O_5$  (H 478; E I 238). B. s. bei Gallussäuremethylester (S. 342). — Anwendbarkeit für Kernfärbungen an pflanzlichen Objekten: KISSER, Z. wiss. Mikr. 41, 371; C. 1925 I, 1897.

Purpurogallincarbonensäure  $C_{12}H_8O_7$  (H 479). Wurde von WILLSTÄTTER, HEISS (A. 488, 25) als 2-[3.4.5-Trioxo-phenyl]-cyclopentadien-(1.4)-ol-(4)-on-(3)-carbon-säure-(1)  $(HO)_2C_5H_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CO_2H) \cdot CH \\ \diagdown CO \end{matrix} \text{ formuliert } ^1$ .

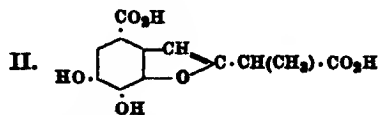
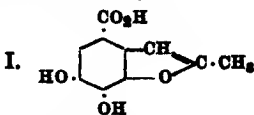
Purpurogallincarbonensäure-methylester  $C_{12}H_{10}O_7 = C_{11}H_8O_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge bei der Oxidation von Gallussäuremethylester mit sehr verd. Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Meerrettich-Peroxydase in verd. Methanol (WILLSTÄTTER, HEISS, A. 488, 31). Beim Erwärmen von Purpurogallincarbonensäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (W., H.). — Dunkelrotbraune Prismen (aus Aceton oder Methanol); pleochroitische (citronengelbe oder braungelbe) Nadeln (aus Äther). Färbt sich von  $240^\circ$  an dunkel und zersetzt sich bei  $260\text{--}270^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkoholen, leicht in Aceton. — Gibt mit Alkalien bei Luftzutritt eine blaue Färbung, die auf Zusatz von verd. Mineral Säuren in Rot umschlägt.

Purpurogalloncarbonensäure  $C_{12}H_8O_7$  (H 479). Wird von WILLSTÄTTER, HEISS (A. 488, 25) als 6.7.8-Trioxo-naphthalin-dicarbonensäure-(1.3) aufgefaßt.

Isogalloflavin  $C_{12}H_8O_5$  (E I 239). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge eine Verbindung  $C_{16}H_{10}O_5$  (s. u.) und eine Verbindung  $C_{12}H_{10}O_7$  (s. u.) (HERZIG, A. 421, 266). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid eine Verbindung  $C_{12}H_{14}O_{10}$  (S. 340) (H., A. 421, 254, 276). Beim Kochen mit überschüssiger 3%iger methylalkoholischer Salzsäure entsteht Isogalloflavin-methylester (S. 340) (H., A. 421, 281).

Verbindung  $C_{10}H_8O_5$  [vielleicht 6.7-Dioxy-2-methyl-cumaron-carbonsäure-(4), Formel I]. B. s. o. bei Isogalloflavin. — Nicht rein erhalten. Löslich in Äther. Verfärbt sich rasch (HERZIG, A. 421, 272). — Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge einen Dimethyläther-methylester  $C_{12}H_{14}O_5$  (s. u.); beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure und Acetylieren des entstandenen Methylesters (F:  $184\text{--}190^\circ$ ) bildet sich ein Methylester-diacetat  $C_{12}H_{14}O_7$  (Krystalle aus Methanol; F:  $109\text{--}112^\circ$ ), das auch beim Acetylieren der Verbindung  $C_{10}H_8O_5$  und nachfolgenden Behandeln mit Diazomethan entsteht.

Dimethyläther-methylester  $C_{12}H_{14}O_5$ . B. s. o. bei der Verbindung  $C_{10}H_8O_5$ . — Plättchen (aus Methanol). F:  $101\text{--}103^\circ$  (HERZIG, A. 421, 272). — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge eine Dimethyläthermonocarbonensäure  $C_{12}H_{12}O_5$  (Krystalle aus Methanol; F:  $185\text{--}188^\circ$ ).



Verbindung  $C_{12}H_{10}O_7$  (vielleicht 6.7-Dioxy-2-[ $\alpha$ -carboxy-äthyl]-cumaron-carbonsäure-(4), Formel II). B. s. oben bei Isogalloflavin. — Krystalle (aus Wasser bei Gegenwart von Zinkstaub). F:  $191\text{--}194^\circ$  (Zers.) (HERZIG, A. 421, 267). — Zersetzt sich etwas bei längerem Erhitzen auf  $100\text{--}110^\circ$ . Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure einen Dimethylester  $C_{14}H_{16}O_7$  (s. u.). Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther erhält man einen Dimethyläther-dimethylester  $C_{16}H_{18}O_7$  (S. 340).

Dimethyläther-dicarbonensäure  $C_{14}H_{16}O_7$ . B. Durch Verseifung des Dimethyläther-dimethylesters  $C_{16}H_{18}O_7$  (S. 340) mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (HERZIG, A. 421, 268). — Krystalle (aus Methanol). F:  $200\text{--}203^\circ$ . — Zersetzt sich bei ca.  $250^\circ$ . Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in eine Dimethyläther-monocarbonensäure  $C_{12}H_{14}O_5$  (F:  $132\text{--}135^\circ$ ; löslich in Benzol) über, die mit Diazomethan einen öligen Dimethyläther-methylester  $C_{14}H_{16}O_5$  gibt. Liefert beim Behandeln mit Diazomethan wieder den Dimethyläther-dimethylester  $C_{16}H_{18}O_7$  zurück.

Dimethylester  $C_{14}H_{16}O_7$ . B. s. o. bei der Verbindung  $C_{12}H_{10}O_7$ . — Krystalle (aus Methanol). F:  $153\text{--}156^\circ$  (HERZIG, A. 421, 270). — Gibt ein Diacetat  $C_{16}H_{18}O_9$  (Krystalle aus Methanol; F:  $71\text{--}73^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Vgl. indessen die nach dem Literatur-Sohnsterzmin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] veröffentlichten Abhandlungen von BARLTROP, NICHOLSON (Soc. 1948, 116) und HAWORTH, MOORE, PAUSON (Soc. 1948, 1948) über die Konstitution des Purpurogallins.

Dimethyläther-dimethylester  $C_{18}H_{18}O_7$ . B. s. S. 339 bei der Verbindung  $C_{18}H_{18}O_7$ . — Krystalle (aus Methanol). F: 101—103° (HERZIG, A. 421, 268). — Liefert bei der Verseifung mit siedender methyllalkoholischer Kalilauge eine Dimethyläther-dicarbonsäure  $C_{14}H_{14}O_7$  (S. 339).

Isogalloflavin-trimethyläther  $C_{12}H_{12}O_9$  (E I 239). Zerfällt bei der Destillation in die Verbindung  $C_{14}H_{12}O_8$  (s. u.) und Kohlendioxyd (HERZIG, A. 421, 249, 258). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid eine Verbindung  $C_{18}H_{14}O_7$  (fast farblose Nadeln; F: 138—140°) und andere Produkte (H., A. 421, 279).

Verbindung  $C_{14}H_{14}O_8$ . B. s. im vorangehenden Abschnitt. — F: 130—132° (HERZIG, A. 421, 249, 258). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit wäßrig-methyllalkoholischer Kalilauge und mit konz. Salzsäure 4.5.6-Trimethoxy-3-acetyl-phthalid und Ameisensäure.

Triacetylisogalloflavin  $C_{18}H_{12}O_{11}$  (E I 239). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat die Verbindung  $C_{18}H_{14}O_{10}$  (s. u.) (HERZIG, A. 421, 278).

Verbindung  $C_{18}H_{14}O_{10}$ . B. Durch Kochen von Isogalloflavin (S. 339) oder Triacetylisogalloflavin mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid (HERZIG, A. 421, 254, 276, 277). — Krystalle (aus Essigester). Färbt sich bei 180° gelb, bei 190° braun; schmilzt unter Zersetzung bei 203—206°.

Isogalloflavin-methylester  $C_{12}H_8O_6$ . B. Beim Kochen von Isogalloflavin mit 100 Tln. 3%iger methyllalkoholischer Salzsäure (HERZIG, A. 421, 281). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Dunkelfärbung bei 300—305°.

Verbindung  $C_{18}H_{14}O_7$  (E I 239, Z. 3 v. o.). Gibt mit Diazomethan eine leicht verseifbare Verbindung  $C_{18}H_{18}O_7$  (Krystalle aus verd. Alkohol; F: 53—55°) (HERZIG, A. 421, 266).

#### Funktionelle Derivate der Gallussäure.

a) Derivate, in denen nur die Hydroxylgruppen verändert sind.

**3.4-Dioxy-5-methoxy-benzoessäure, 3-Methyläther-gallussäure, 3-Methyl-gallussäure**  $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2H$  (H 480; E I 239). Eine von SHRINER, McCUTCHAN (Am. Soc. 51, 2195) als 3-Methyläther-gallussäure angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 131—132° ist Gallussäuredehyd-3-methyläther (E II 8, 437) gewesen (BRADLEY, ROBINSON, SCHWARZENBACH, Soc. 1920, 796). — F: 220° (B., R., SCH.).

**3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoessäure, 3.4-Dimethyläther-gallussäure, 3.4-Dimethyl-gallussäure**  $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  (H 480; E I 239). B. Beim Erhitzen von 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzoessäure mit 8%iger Natronlauge und Kupferpulver in einem Eisenrohr auf 200° (SHRINER, McCUTCHAN, Am. Soc. 51, 2195). Zur Bildung durch Verseifung des Methyl-esters (H 480) vgl. SPÄTH, RÖDER, M. 43, 105; MAUTHNER, A. 449, 104. — F: 193—194° (SP., R.; M.).

**4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoessäure, 3.5-Dimethyläther-gallussäure, Syringasäure**  $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  (H 480; E I 240). B. Entsteht aus Trimethyläthergallussäure (vgl. H 480; E I 240) auch durch Einw. von 96—98%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ALIMCHANDANI, MELDRUM, Soc. 117, 967) oder besser bei 40—50° (BRADLEY, ROBINSON, Soc. 1928, 1553; BOGERT, COYNE, Am. Soc. 51, 571). Zur Bildung durch Erhitzen von Trimethyläthergallussäure mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (vgl. H 480) vgl. a. HUNTER, LEVINE, Am. Soc. 48, 1610. — F: 209—210° (ANDERSON, NABENHAUER, Am. Soc. 48, 3001), 206,5° (korr.) (Bo., C.). — Gibt beim Schütteln mit Chloralhydrat und konz. Schwefelsäure 5-Oxy-4.6-dimethoxy-3-trichlormethyl-phthalid (AL., M., Soc. 117, 968).

**3.4.5-Trimethoxy-benzoessäure, Trimethyläthergallussäure, Trimethylgallussäure**  $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CO_2H$  (H 481; E I 240). Zur Darstellung durch Methylierung von Gallussäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (H 481; E I 240) vgl. noch FRIST, DSCHU, Festschr. f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 25; C. 1927 II, 58; BOGERT, COYNE, Am. Soc. 51, 571. — Umwandlung in Syringasäure (vgl. H 481; E I 241) erfolgt auch bei der Einw. von 96—98%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ALIMCHANDANI, MELDRUM, Soc. 117, 967) oder besser bei 40—50° (BRADLEY, ROBINSON, Soc. 1928, 1553; BOGERT, COYNE, Am. Soc. 51, 571). Liefert beim Schütteln mit Chloralhydrat und 90%iger Schwefelsäure 4.5.6-Trimethoxy-3-trichlormethyl-phthalid und wenig 5-Oxy-4.6-dimethoxy-3-trichlormethyl-phthalid (A., Soc. 125, 539, 540). —  $NaC_{10}H_{11}O_6$ . Tafeln (A., M.). —  $KC_{10}H_{11}O_6$ . Tafeln (A., M.). —  $Pb(C_{10}H_{11}O_6)_2$ . Nadeln (A., M.).

**3.4-Dimethoxy-5-benzyloxy-benzoessäure, 3.4-Dimethyläther-5-benzyläther-gallussäure**  $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge beim Erhitzen von 3.4-Dimethyläther-gallussäure mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SPÄTH, RÖDER, M. 43, 109). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—172°.

**3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, O-Benzyl-syringasäure**  $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von Syringasäure mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge oder besser durch Verseifung des Methylesters (S. 343) mit 10%iger Natronlauge (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1555). — Prismen (aus Wasser oder wäßr. Alkohol). *F.*: 157°. Löslich in konz. Schwefelsäure und gelber, rasch in Blaugrün übergehender Farbe. — Gibt bei kurzem Kochen mit 20%iger Salzsäure Syringasäure.

**4- $[\beta$ -d-Glucosido]-gallussäure**  $C_{12}H_{16}O_{10} = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$  und Derivate (z. B. Glucosyringasäure) s. H 81, 243.

**3.4-Dioxy-5-acetoxy-benzoesäure, 3-Acetyl-gallussäure**  $C_9H_8O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  (E I 240). *B.* Man fügt 6 g Acetanhydrid bei 50—60° unter Rühren zu einer Lösung von 10 g Gallussäure in 8 cm<sup>3</sup> 38%iger Natronlauge und 25 cm<sup>3</sup> Wasser (LESSER, GAD, *B.* 59, 235). — *F.*: 226—227° (korr.). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaugraue Färbung.

**3.4-Dimethoxy-5-acetoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethyläther-5-acetyl-gallussäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3.4-Dimethyläther-gallussäure und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Überchlorsäure (SHREINER, McCUTCHEAN, *Am. Soc.* 51, 2195). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 137—138°.

**3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäure, Acetylsyringasäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 482). *B.* Aus Syringasäure durch Kochen mit Acetanhydrid (ANDERSON, NABENHAUER, *Am. Soc.* 48, 3002; BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1553) oder durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 572; vgl. H 482) oder mit Acetanhydrid und Zinkchlorid oder Pyridin (BR., R.). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). *F.*: 190—191° (A., N.), 190,5° (korr.) (Bo., C.), 187° (BR., R.); die Schmelze erstarrt bei 181° bis 182° (A., N.). Schwer löslich in kaltem Wasser (A., N.). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid bei —5° Acetylnitrosyringasäure (Bo., C.). Gibt beim Behandeln mit Methanol und Chlorwasserstoff Syringasäuremethylester (Bo., C.).

**4-Oxy-3.5-di-acetoxy-benzoesäure, 3.5-Diacetyl-gallussäure**  $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$  (H 482; E I 240). *B.* Durch Umsetzung von Gallussäure mit 2 Mol Acetanhydrid und 3 Mol 2n-Natronlauge bei 50—60° (LESSER, GAD, *B.* 59, 235). — *F.*: 174—175° (korr.).

**3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure, Triacetyl-gallussäure**  $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3 C_6H_2 \cdot CO_2H$  (H 482; E I 240). *B.* In nahezu theoretischer Ausbeute durch Behandlung von Gallussäure mit 3,6 Mol Acetanhydrid in eiskalter verdünnter Natronlauge (LESSER, GAD, *B.* 59, 235). — *F.*: 171—172° (korr.).

**3.4-Dioxy-5-benzoyloxy-benzoesäure, 3-Benzoyl-gallussäure**  $C_{14}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  (E I 241). *B.* In geringer Menge neben 3.5-Dibenzoyl-gallussäure bei der Umsetzung von 15 g Gallussäure mit 10,5 g Benzoylchlorid in verd. Natronlauge bei 30° in Stickstoffatmosphäre (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1363). — *F.*: 224—227° (Zers.).

**3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, Benzoylsyringasäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Syringasäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1929, 70). — Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 215°; *F.*: 229—232°.

*E I 241, Z. 13 v. o. statt „x-Acetoxy-x-benzoyloxy-benzoesäure“ lies „x-Oxy-x-acetoxy-x-benzoyloxy-benzoesäure“.*

**4-Oxy-3.5-dibenzoyloxy-benzoesäure, 3.5-Dibenzoyl-gallussäure**  $C_{21}H_{14}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* s. o. bei 3-Benzoyl-gallussäure. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218—221° (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1363). Löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Wasser.

**3.4-Dioxy-5-carbomethoxyoxy-benzoesäure, 3-Carbomethoxy-gallussäure**  $C_9H_8O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$  (E I 241). Bei der Darstellung aus Gallussäure und Chlorameisensäuremethylester läßt sich die Ausbeute durch Arbeiten in kleineren Mengen verbessern (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 351).

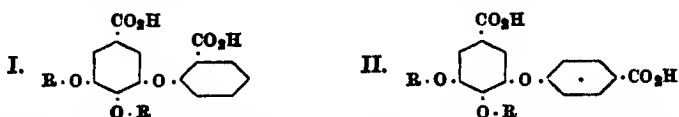
**3.4-Dimethoxy-5-carbomethoxyoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethyläther-5-carbomethoxy-gallussäure**  $C_{11}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf 3.4-Dimethyläther-gallussäure in 1n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (MAUTHNER, *M.* 449, 104). — Kristalle (aus verd. Aceton). *F.*: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und warmem Benzol, schwer in heißem Ligroin.

**3.4-Dimethoxy-5-carbäthoxyoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-gallussäure**  $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SFÄTH, RÖDER, *M.* 48, 105). — Kristalle (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 117—118°.

**4-Methoxy-3.5-bis-carbomethoxyoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-3.5-dicarbomethoxy-gallussäure**  $C_{13}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2 C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Methyläther-gallussäure und Chlorameisensäuremethylester in 1n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 119, 307). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). *F.*: 120—121°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol.

**5.6-Dioxy-3-carboxy-phenoxyessigsäure, Gallussäure-0<sup>2</sup>-essigsäure**  $C_9H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 2 Tln. Gallussäure mit 1 Tl. Chloressigsäure in verd. Natronlauge in Stickstoffatmosphäre (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1358, 1361). — Mikrokristallinisch, vermutlich wasserhaltig (aus Wasser). Die bei 105° getrocknete Substanz sintert bei 246—260° und schmilzt bei 266—268°. Löslich in Alkohol und Aceton und in warmem Eisessig und Essigsäuremethylester, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — Bleibt beim Kochen mit 2,5 n-Natronlauge größtenteils unverändert. Die Lösung in Natronlauge färbt sich beim Schütteln mit Luft braun. —  $HO \cdot SbCl_4 \cdot O_7$ . *B.* In geringer Menge aus 5.6-Dioxy-3-carboxy-phenoxyessigsäure und Natriumantimonyltartrat in siedendem Wasser (CH., *Am. Soc.* 48, 1367).

**5'.6'-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3')**, Gallussäure-3-[2-carboxy-phenyläther]  $C_{16}H_{10}O_7$ , Formel I (R = H). *B.* Beim Erhitzen von 5'.6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3') mit Jodwasserstoffsäure (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 354). — F: ca. 216°. Sehr schwer löslich in Wasser. Die gesättigte wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung erst in Blau, dann in Blauviolett, zuletzt in Rot übergeht; beim Ansäuern mit verd. Salzsäure treten die Färbungen in umgekehrter Reihenfolge wieder auf.



**5'.6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3')**  $C_{16}H_{14}O_7$ , Formel I (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Umsetzung der Natriumverbindung des 3.4-Dimethyläther-gallussäure-methylesters mit 2-Brom-benzoesäure-methylester in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat bei 180—200° und nachfolgende Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 353). — Kristalle (aus wäßr. Alkohol). F: 228,5—229°.

**5.6-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4')**, Gallussäure-3-[4-carboxy-phenyläther]  $C_{16}H_{10}O_7$ , Formel II (R = H). *B.* Bei der Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure auf 5.6-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4') (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 354), auf 5.6-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4') (Syst. Nr. 1182) (FA., NEUMANN, *M.* 42, 367) und auf deren Trimethylester (FA., FRAUENDORFER, *B.* 63 [1930], 813). — Nadeln. F: 246—249° (Zers.) (FA., FR.). In Wasser leichter löslich als 5'.6'-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3') (FA., T.; FA., FR.).

**5.6-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4')**  $C_{16}H_{14}O_7$ , Formel II (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 3.4-Dimethyläther-gallussäure-methylesters mit 4-Brom-benzoesäure-methylester in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat auf 180° bis 200° und nachfolgende Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 351). Durch Methylierung von 5.6-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4') mit Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge oder mit Diazomethan in Äther und nachfolgende Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FA., NEUMANN, *M.* 42, 368; FA., FRAUENDORFER, *B.* 63 [1930], 813). — Kristalle (aus 70%igem Alkohol). F: 217—218° (FA., T.).

**Arsensäure-tris-[5.6-dioxy-3-carboxy-phenylester], Arsenat der Gallussäure**, „Trigalloylarsensäure“  $C_{21}H_{14}O_{10}As = OAs[O \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2H]_3$ . *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Methylesters (S. 343) mit schwacher wäßrig-alkoholischer Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (ILJIN, *J. pr.* [2] 115, 5). — Prismen (aus Alkohol + Essigester + Benzol). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Gibt mit Eisenchlorid einen braunen flockigen Niederschlag. — Die wäßr. Lösung fällt Eiweiß- und Leimlösungen.

#### b) Derivate der Gallussäure, in denen die Carboxylgruppe verändert ist.

**Gallussäuremethylester**  $C_9H_8O_6 = (HO)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 483; E I 242). Zur Leitfähigkeit von Gemischen mit Borsäure vgl. noch BÖESEKEN, *Verh. Akad. Amsterdam* 24, 190; *O.* 1926 I, 26. — Bei der Oxydation mit Luft in alkal. Lösung (H 483) entsteht außer Ellagsäure auch etwas Galloflavin (nachgewiesen durch Überführung in Isogalloflavin-trimethyläther-methylester) (NIKENSTEIN, SPIERS, GRAKE, *Soc.* 119, 280). — Gallussäuremethylester gibt bei der Oxydation mit sehr verd. Wasserstoffperoxyd in wäßr. Methanol bei Gegenwart von Meerrettichperoxydase geringe Mengen Purpurogallincarbonssäure-methylester (S. 339) (WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* 483, 31). Wird durch Tannase aus *Aspergillus niger*<sup>1)</sup> hydrolysiert

<sup>1)</sup> Literatur über Tannase: C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. I [Leipzig 1925], S. 512; Supplement Bd. I [den Haag 1936], S. 96; O. TH. SCHMIDT in E. BAMANN, K. MYRBACK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. II [Leipzig 1941], S. 1590.

(FREUDENBERG, VOLLBRECHT, *H.* 116, 280; FREY, BLÜMMEL, FRANK, *H.* 164, 263, 267; SREENIVASAYA, SASTRI, *Biochem. J.* 22, 979). —  $\text{HO} \cdot \text{SbC}_2\text{H}_3\text{O}_5$  (H 484). Vgl. dazu CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1368.

**3-Oxy-4,5-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 3,4-Dimethyläther-gallussäure-methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 484). *B.* Durch Behandlung von Gallussäure mit Dimethylsulfat in kalter Natronlauge, neben anderen Verbindungen (SPÄTH, RÖDER, *M.* 48, 104). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Kochen von 3,4-Dimethyläther-gallussäure mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 351).

**4-Oxy-3,5-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 3,5-Dimethyläther-gallussäure-methylester, Syringasäuremethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 484; E I 242). Das Hydrat schmilzt bei 84—86° (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 117, 967). — Die Angaben von BOGERT, PLAUT (*Am. Soc.* 37, 2730; E I 242) über die Nitrierung von Syringasäuremethylester ließen sich nicht bestätigen (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 573).

**3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethyläthergallussäure-methylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (H 484; E I 242). Zur Bildung durch Methylierung von Gallussäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (H 484; E I 242) vgl. SPÄTH, RÖDER, *M.* 48, 104; KALB, GROSS, *B.* 59, 734 Anm. —  $\text{K}_{\text{P}787}$ : 297—298° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 270).

**3,5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoesäure-methylester, O-Benzyl-syringasäure-methylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von Syringasäuremethylester mit Benzylchlorid und methylalkoholischer Kalilauge (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1555). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 71°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die rasch über Grün in Blaugrün übergeht.

**3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäure-methylester, Acetylsyringasäure-methylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (E I 243). *F.*: 131,5° (Korr.) (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 572), 131° (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 117, 967).

**5,6-Dioxy-3-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester, Gallussäure-O<sup>2</sup>-essigsäure-dimethylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 5,6-Dioxy-3-carbomethoxy-phenoxy-essigsäure (S. 342) und methylalkoholischer Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1361). — Mikrokrystallinisch. *F.*: 143—145°. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Methylacetat, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Petroläther und kaltem Benzol.

**5',6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonensäure-(2,3')-dimethylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 5',6'-Dimethoxy-diphenyläther-dicarbonensäure-(2,3') (S. 342) und methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (FALTIS, TROLLER, *B.* 61, 354). — Kristalle (aus Methanol). *F.*: 72—73°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

**Arsensäure-tris-[5,6-dioxy-3-carbomethoxy-phenylester], Arseniat des Gallussäuremethylesters**  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{As} = \text{OAs}[\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3]_3$ . *B.* Neben Gallussäuremethylester beim Kochen von Gallussäure mit Methanol und Arsensäure (ILJIN, *J. pr.* [2] 115, 1). — Prismen (aus Methanol + Äther). Löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen blauen flockigen Niederschlag. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in angesäuertem wäßriger Lösung Gallussäuremethylester.

**Arsensäure-tris-[5,6-dimethoxy-3-carbomethoxy-phenylester], Arseniat des 3,4-Dimethyläther-gallussäure-methylesters**  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{As} = \text{OAs}[\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3]_3$ . *B.* Durch Behandlung der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und Kalilauge (ILJIN, *J. pr.* [2] 115, 4). — Fast farblos (aus Eisessig durch Äther gefällt). — Gibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in angesäuertem Wasser 3,4-Dimethyläther-gallussäure-methylester.

**Gallussäureäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (H 484; E I 243). Einw. von Gallussäureäthylester auf Gelatinesole: DE JONG, *R.* 48, 56. —  $\text{FeC}_2\text{H}_3\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Schütteln eines Gemisches aus Gallussäureäthylester, Eisen(II)-sulfat und verd. Natronlauge mit Luft (ZERZSCHE, *A.* 435, 262). Dunkelblaues Pulver.

**Gallussäurepropylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Kochen von Gallussäure mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (CLARKE, ROBINSON, SMITH, *Soc.* 1927, 2649). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 147—148°. In Wasser leichter, in Toluol schwerer löslich als Gallussäurebutylester.

**Gallussäureisopropylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* In mäßiger Ausbeute aus Gallussäure und isopropylalkoholischer Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1360). — Kristalle (aus Chloroform). *F.*: 123—124,5°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Isoamylacetat, Aceton, Eisessig und warmem Chloroform, unlöslich in Benzol. —  $\text{HO} \cdot \text{SbC}_2\text{H}_3\text{O}_5$ . *B.* Aus Gallussäureisopropylester und Natriumantimonyltartrat in siedendem Wasser (CH., *Am. Soc.* 48, 1367).

**Gallussäurebutylester**  $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2$ . *B.* Analog Gallussäureisopropylester (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1361). — Krystalle (aus Chloroform); *F*: 133—134° (CH.). Nadeln (aus Toluol); *F*: 143—144° (CLARKE, ROBINSON, SMITH, *Soc.* 1927, 2648). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, sehr leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Isoamylacetat (CH.); in Toluol leichter, in Wasser schwerer löslich als Gallussäurepropylester (CL., R., SM.). —  $HO \cdot SbC_{11}H_{12}O_5$ . *B.* Aus Gallussäurebutylester und Natriumantimonylтарtrat in siedendem Wasser (CH., *Am. Soc.* 48, 1367).

*E I 244, Zeile 29 v. u. statt „3,5-Dimethoxy-benzoesäure-isoamylester“ lies „4-Oxy-3,5-dimethoxy-benzoesäure-isoamylester“.*

**Äthylenglykol-digallat**, Digalloyläthylenglykol  $C_{10}H_{14}O_{10} = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$  (*E I 244*). — Eisen(III)-salz  $Fe_2C_6H_3O_{10} + 4H_2O$ . *B.* Beim Schütteln eines Gemisches aus Äthylenglykoldigallat, Eisen(II)-sulfat, verd. Natronlauge und Aceton mit Sauerstoff (ZETZSCHE, *A.* 435, 263). Blauviolettes Pulver.

**Glycerin-trigallat**, Trigalloylglycerin  $C_{24}H_{30}O_{15} = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2]_2CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$  (*E I 245*). — Eisen(III)-salz  $Fe_3C_{24}H_{31}O_{15} + 6H_2O$ . *B.* Beim Schütteln eines Gemisches aus Glycerin-trigallat, Eisen(II)-sulfat und verd. Natronlauge mit Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemisch (ZETZSCHE, *A.* 435, 263). Blauviolettes Pulver. Gibt bei 90° und 22 mm Druck 4  $H_2O$  ab. Löslich in verd. Natronlauge mit weinroter Farbe (Z.; vgl. Z., LOOSLI, *A.* 445, 285).

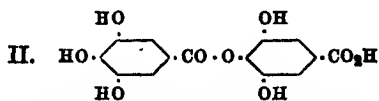
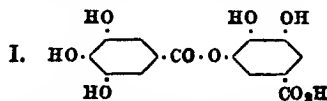
**3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-[3.4.5-trimethoxy-benzylester]**  $C_{20}H_{24}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  s. im Artikel 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid (*S.* 345).

**1-Galloyl-β-d-glucose**, Glucogallin  $C_{12}H_{18}O_{10} = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot \underbrace{[CH(OH)]_2}_{O} \cdot CH \cdot CH_2$ .

OH und analoge Verbindungen (*E I 245, 246*) s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. *H 81, 129—133*).

**[3.4.5-Trioxy-benzoyl]-glykolsäure**, Galloylglykolsäure  $C_8H_8O_7 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* In mäßiger Ausbeute bei 3-stdg. Kochen von Gallussäure mit 1,2 Mol Chloressigsäureäthylester und 1 Mol Natronlauge in Stickstoff-Atmosphäre (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1359, 1361). — Krystalle. *F*: 216°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Methylacetat, schwer löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft. Liefert beim Kochen mit Natronlauge in Stickstoff-Atmosphäre Gallussäure. —  $HO \cdot SbC_8H_8O_7$ . *B.* Aus Galloylglykolsäure und Natriumantimonylтарtrat in siedendem Wasser (CH., *Am. Soc.* 48, 1367).

**Galloylglykolsäure-amid**  $C_8H_8O_6N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* In mäßiger Ausbeute beim Kochen von Gallussäure mit Chloracetamid und 1 Mol Natronlauge in Stickstoff-Atmosphäre (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1362). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 231—232°. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform und Methylacetat. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge in Stickstoff-Atmosphäre Gallussäure. —  $HO \cdot SbC_8H_8O_6N$ . *B.* Aus Galloylglykolsäureamid und Natriumantimonylтарtrat in siedendem Wasser (CH., *Am. Soc.* 48, 1367).



**Gallussäure-[5.6-dioxy-3-carboxy-phenylester]**, 3-Galloyl-gallussäure, m-Digallussäure  $C_{14}H_{16}O_9$ , Formel I (*H486; E I 247*). *B.* Neben p-Digallussäure bei der Einw. von verd. Ammoniak auf Pentaacetyl-m-digallussäure (NIERENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 849) und auf Pentaacetyl-p-digallussäure (N., SP., H.; vgl. *E I 247*). — Auf Zimmertemperatur unterkühlte Lösungen neigen zur Gallertbildung; unreine Präparate geben übersättigte Lösungen (SSYRKIN, *Ж.* 58, 1354; K. FREUDENBERG, Tannin, Cellulose, Lignin [Berlin 1933], *S.* 27). — *F*: 271° (N., SP., H.). Die Angaben von FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ (*B.* 51, 62; *E I 247*) über Löslichkeit in Wasser bei 25° konnten nicht bestätigt werden (BRASS, GRONYCH, *Koll.-Z.* 78 [1937], 52 Anm. 20a). — Über Verhalten gegen basische Farbstoffe und Aufnahme von m-Digallussäure durch Baumwolle vgl. VIKTOROV, *Z. ang. Ch.* 40, 922; V., SSYRKIN, *Ж.* 58, 1354; GUENTHER, *Z. ang. Ch.* 40, 1317; BRASS, GRONYCH, *Koll.-Z.* 78, 61; *C.* 1927 I, 3063. — Gibt mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die erst in Dunkelbraun, nach 24 Stdn. in Rot übergeht (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 813; *C.* 1926 II, 926). Anwendung in der Analyse an Stelle von Tannin: NIERENSTEIN, *Analyst* 50, 604; *C.* 1926 I, 2220; SCHÖLLER, *Analyst* 52, 702; *C.* 1928 I, 1443.

**Gallussäure-[2.6-dioxy-4-carboxy-phenylester]**, 4-Galloyl-gallussäure, p-Digallussäure  $C_{14}H_{16}O_9$ , Formel II. *B.* Neben m-Digallussäure bei der Einw. von verd. Ammoniak auf Pentaacetyl-m-digallussäure oder Pentaacetyl-p-digallussäure (NIERENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 849). — Nadeln (aus Wasser). Enthält 2,5—3% Wasser. *F*: 290—291° (ZERR.).

Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Essigester. Gibt mit Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung schwarzblaue Färbungen. Wird durch Chininacetat und Gelatine gefällt.

**Pentamethyläther - p - digallussäure - methylester**  $C_{30}H_{32}O_9 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 248). B. Durch Einw. von überschüssigem Diazomethan auf p-Digallussäure (NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 850). — Tafeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

**Pentaacetyl-m-digallussäure**  $C_{24}H_{30}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 487; E I 248). F: 208—209° (NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 848). — Liefert beim Behandeln mit verd. Ammoniak m-Digallussäure und p-Digallussäure.

**Pentaacetyl-p-digallussäure**  $C_{24}H_{30}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (E I 248). Nadeln (aus Eisessig). F: 198—199° (NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 850). — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Ammoniak neben m-Digallussäure (vgl. E I 248) auch p-Digallussäure (N., Sp., H., *Am. Soc.* 47, 848).

**Pentaacetyl - m - digallussäure - methylester**  $C_{25}H_{32}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 248). F: 168—169° (NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 849).

**Pentaacetyl - p - digallussäure - methylester**  $C_{25}H_{32}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 248). Vgl. dazu NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 850.

**Pentabenzoyl-m-digallussäure**  $C_{40}H_{30}O_{14} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (H 487). F: 191° (NIRENSTEIN, SPIERS, HATCHER, *Am. Soc.* 47, 849).

**[3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-anhydrid, Trimethyläthergallussäureanhydrid**  $C_{20}H_{22}O_9 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO]_2O$  (E I 248). B. Durch allmählichen Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von Trimethylgalloylchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (KALFF, ROBINSON, *Soc.* 127, 182). In guter Ausbeute bei der Einw. von Thionylchlorid auf ein Gemisch aus Trimethyläthergallussäure, Pyridin und Äther bei 0° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (HEAP, R., *Soc.* 1929, 69). — F: 159—160° (H., R.).

**[3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoesäure]-anhydrid, [O-Benzyl-syringäure]-anhydrid**  $C_{23}H_{20}O_9 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO]_2O$ . B. Durch Einw. von Thionylchlorid und Pyridin auf O-Benzyl-syringäure in Äther bei 0° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1929, 71). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 112—113°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Petroläther.

**3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid, Trimethyläthergallussäure-chlorid, Trimethylgalloylchlorid**  $C_{16}H_{11}O_4Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot COCl$  (H 487; E I 249). B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure mit 1,5 Mol Thionylchlorid auf dem Wasserbad (MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635). — Die von SPÄTH (*M.* 40, 142; E I 249) bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Toluol als Nebenprodukt erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 106—107° wird von ROSENEMUND, ZETSCHE (*B.* 54, 641) als 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-[3.4.5-trimethoxy-benzylester]  $C_{20}H_{24}O_6$  angesehen.

**3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoylchlorid, O-Benzyl-syringoylchlorid**  $C_{16}H_{15}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . B. Durch Behandlung von in Benzol suspendierter O-Benzyl-syringäure mit Phosphorpentachlorid bei 0° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1555). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Diazomethan in Äther bei —10° 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy- $\omega$ -diazacetophenon (E II 8, 535).

**3.4-Dimethoxy-5-acetoxy-benzoylchlorid, 3.4-Dimethyläther-5-acetyl-gallussäure-chlorid**  $C_{11}H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . Gibt bei der Hydrierung und nachfolgenden Verseifung Gallusaldehyd-3.4-dimethyläther (SPÄTH, RÖDER, *M.* 48, 95).

**3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoylchlorid, 3.5-Dimethyläther-4-acetyl-gallussäure-chlorid, Acetylsyringoylchlorid**  $C_{11}H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . B. Aus Acetylsyringäure durch 1-stdg. Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid, durch kurzes Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder durch 5-stdg. Einw. von Phosphorpentachlorid in kaltem Benzol (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1553). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 126°.

**3.4.5-Triacetoxy-benzoylchlorid, Triacetyl-gallussäure-chlorid, Triacetylgalloylchlorid**  $C_{13}H_{11}O_7Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4 \cdot COCl$  (E I 249). Gibt bei der Kondensation mit Natrium- $\alpha, \gamma$ -dimethoxy-acetessigsäure-methylester in siedendem Äther, Spaltung des Reaktionsprodukts mit siedender wäBrig-alkoholischer Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre und nachfolgenden Acetylierung mit Acetylchlorid  $\omega$ -Methoxy-3.4.5-triacetoxy-acetophenon und ein öliges Produkt,

das bei der Umsetzung mit 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Ameisensäure und Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in 5.7.3'.4'.5'.Pentaoxy-3-methoxy-flavylumchlorid (Syst. Nr. 2456) übergeht (GATEWOOD, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1966).

**3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoylchlorid, Benzoylsyringoylchlorid**  $C_{16}H_{12}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Behandlung von Benzoylsyringensäure mit Phosphor-pentachlorid oder besser mit Thionylchlorid (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1929, 71). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 116.5—118°.

**3.4.5-Tribenzyloxy-benzoylchlorid, Tribenzoylgalloylchlorid**  $C_{22}H_{17}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_5 \cdot COCl$  (E I 249). Gibt bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Anilin, Behandlung des Anilids mit Phosphor-pentachlorid, Reduktion des entstandenen Phenylimid-chlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Hydrolyse mit verd. Salzsäure Tribenzoylgallussäurealdehyd (E II 9, 141) (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101).

**3.4-Dimethoxy-5-carbomethoxyoxy-benzoylchlorid, 3.4-Dimethyläther-5-carbomethoxy-galloylchlorid**  $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von 3.4-Dimethyläther-5-carbomethoxy-gallussäure mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform (MAUTNER, *A.* 449, 105). — Kristalle (aus Ligroin). *F.*: 65—66°. Leicht löslich in Benzol und warmem Ligroin. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Toluol und Hydrolyse des entstandenen Carbomethoxyderivats mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre 3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzaldehyd.

**3.4-Dimethoxy-5-carbäthoxyoxy-benzoylchlorid, 3.4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-galloylchlorid**  $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch gelindes Erwärmen von 3.4-Dimethyläther-5-carbäthoxyoxy-gallussäure mit Phosphor-pentachlorid in Toluol (SPÄTH, RÖDER, *M.* 48, 105). — Kristalle (aus Petroläther). *F.*: 45—46°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Toluol 3.4-Dimethoxy-5-carbäthoxyoxy-benzaldehyd.

**3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzoylchlorid, Carbäthoxysyringoylchlorid**  $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$  (E I 249). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Toluol Carbäthoxysyringaldehyd (SPÄTH, *M.* 41, 278).

**4-Methoxy-3.5-bis-carbomethoxyoxy-benzoylchlorid, 4-Methyläther-3.5-dicarbomethoxy-galloylchlorid**  $C_{12}H_{11}O_4Cl = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)_2C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4-Methoxy-3.5-bis-carbomethoxyoxy-benzoesäure mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform (MAUTNER, *J. pr.* [2] 119, 308). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 58—59°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Toluol und nachfolgenden Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3.5-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyd.

**Gallussäureamid, Gallamid**  $C_7H_7O_2N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 487; E I 250). *B.* Neben Gallussäure bei 12-stdg. Erwärmen von Tannin mit Ammoniak und  $NaHSO_5$ -Lösung auf 50° (H. E. FIEBZ-DAVID, L. BLANGKY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 163). —  $HO \cdot SbC_6H_4O_2N$ . *B.* Aus Gallamid und Natriumantimonyltartrat in siedendem Wasser (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* 48, 1367). — Eisen(III)-salz  $FeC_7H_7O_2N + 2.5 H_2O$ . *B.* Beim Schütteln eines Gemisches aus Gallamid, Eisen(II)-sulfat und verd. Natronlauge mit Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemisch (ZETTSCHNE, *A.* 485, 261). Dunkelblaues kristallines Pulver.

**3.4.5-Trimethoxy-benzamid, Trimethyläthergallussäure-amid**  $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 488; E I 250). Umwandlung in 3.4.5-Trimethoxy-benzonitril (vgl. E I 250) erfolgt auch beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (STEPHEN, *Soc.* 127, 1876).

**3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-methylamid, Trimethyläthergallussäure-methylamid**  $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Trimethylgalloylchlorid und Methylamin-Gas in Äther unter Kühlung (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad, Reduktion des entstandenen Imidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Hydrolyse mit verd. Salzsäure Gallus-aldehyd-trimethyläther (S., M., *B.* 58, 1097, 1101).

**3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzamid, O-Benzyl-syringensäure-amid**  $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus O-Benzyl-syringoylchlorid und verd. Ammoniak (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1556). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 152°.

**3.4.5-Trimethoxy-benzonitril, Trimethyläthergallussäure-nitril**  $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CN$  (H 488; E I 250). *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Trimethyläthergallussäure-amid mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (STEPHEN, *Soc.* 127, 1876). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und nachfolgenden Hydrolyse Gallussäurealdehyd-trimethyläther.

**3.4.5-Trimethoxy-benzoylhydrazin, Trimethyläthergallussäure-hydrazid**  $C_{10}H_{14}O_3N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch 8-stdg. Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-methylester mit Hydrazinhydrat (KALB, GROSS, *B.* 59, 734). — Nadeln. *F.*: 158-159°. Leicht



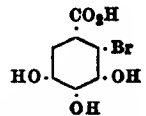
löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit 2—3 Mol Kaliumferricyanid in Gegenwart von Ammoniak, Methylamin, Pyridin oder Natriumdicarbonat je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-[3.4.5-trimethoxy-benzoylidenhydrazid]; in Natronlauge entsteht überwiegend 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure; in Gegenwart von Ammoniumnatriumphosphat erhält man außer den oben genannten Verbindungen noch N.N'-Bis-[3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-hydrazin.

**3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure** - [3.4.5-trimethoxy-benzoylidenhydrazid]  $C_{20}H_{24}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_3$ . B. Bei der Oxydation von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylhydrazin mit 2—3 Mol Kaliumferricyanid, am besten in Gegenwart von 6 Mol verd. Ammoniak, Methylamin oder Pyridin bei 60°, neben 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (KALB, GROSS, B. 59, 735). Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylhydrazin und 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd bei 6-stdg. Kochen in alkoh. Lösung (K., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Gibt mit starker Salzsäure eine gelbe Färbung. Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure nicht hydrolysiert.

**N.N'-Bis-[3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-hydrazin**  $C_{20}H_{24}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_3$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylhydrazin mit 2 Mol Kaliumferricyanid in Ammoniumnatriumphosphat-Lösung bei 60° (KALB, GROSS, B. 59, 735). — Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

#### Substitutionsprodukte der Gallussäure.

**2-Brom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Bromgallussäure**  $C_6H_3O_5Br$ , s. nebenstehende Formel (H 489; E I 251). Das Eisen(II)-salz wird beim Schütteln mit Sauerstoff-Kohlendioxyd-Gemisch zu einem blauen Produkt oxydiert (ZETZSCHE, A. 485, 239).

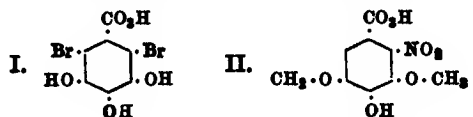


**2-Brom-4-oxo-3.5-dimethoxy-benzoesäure, Bromsyringensäure**  $C_9H_7O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Syringensäure in siedendem Chloroform (LEVINZ, Am. Soc. 48, 799). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 3-Brom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4).

**2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethylätherbromgallussäure, Bromgallussäure-trimethyläther**  $C_{10}H_{11}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2Br \cdot CO_2H$  (H 489). B. Beim Kochen von Trimethyläthergallussäure mit Brom und wenig Eisenpulver in Chloroform (FEIST, DSCHU, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 28; C. 1927 II, 58). — F: 148°. Verbindung mit Trimethyläthergallussäure  $C_{10}H_{11}O_6Br + C_{10}H_{11}O_6$ . B. Entsteht bei der obigen Bildungsweise als Nebenprodukt (F., DSCHU). Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 125—127°. Gibt mit Diazomethan in Methanol die Methyl ester der beiden Komponenten.

**2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethylätherbromgallussäure-methylester**  $C_{11}H_{13}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 489; E I 251). Ein von FEIST, DSCHU (Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 29; C. 1927 II, 58) aus der entsprechenden Säure und Diazomethan in Methanol erhaltenes Präparat bildete Tafeln vom Schmelzpunkt 33°.

**2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dibromgallussäure**  $C_7H_4O_5Br_2$ , Formel I (H 490; E I 251). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 605. — Eisen(II)-salz. Nimmt beim Schütteln mit Sauerstoff-Kohlendioxyd-Gemisch in alk. Suspension Sauerstoff auf und geht unter Abgabe von Kohlendioxyd in ein tiefblaues Produkt über (ZETZSCHE, A. 485, 239). — Eisen(III)-salz. Dunkelblau (Z., A. 485, 246). Geht beim Schütteln mit Sauerstoff-Kohlendioxyd-Gemisch in alk. Suspension unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein grüneschwarzes Produkt über (Z., LOOSLI, A. 445, 287).



**2-Nitro-4-oxo-3.5-dimethoxy-benzoesäure, Nitrosyringensäure**  $C_9H_7O_6N$ , Formel II. B. Durch Kochen von Acetyl-nitrosyringensäure mit 5%iger Salzsäure (BOGERT, COYNE, Am. Soc. 51, 572). — Krystallisiert aus der Reaktions-Lösung in gelblichen Nadeln mit 1  $H_2O$ , das bei Zimmertemperatur abgegeben wird; farblose Krystalle (durch Umlösen aus Wasser oder 30%igem Alkohol und Trocknen bei 110°). F: 218° (korr.; Zers.). Schmeckt sauer und salzig. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther, Chloroform und Benzol. Schwer löslich in starker Salzsäure; löslich in Natriumdicarbonat-Lösung mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von wenig Zinn

in konz. Salzsäure bei 40—45° Aminosyringensäure; beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak entsteht 4-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther. Wird durch Methyljodid oder Dimethylsulfat nicht verändert.

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethyläthernitrogallussäure, Nitrogallussäure-trimethyläther**  $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$  (H 491; E I 251). F: 166° (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 504). Gibt mit methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine orangefarbene Färbung.

**2-Nitro-3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäure, Acetyl-nitrosyringensäure**  $C_{11}H_{13}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch langsame Zugabe von rauchender Salpetersäure zu einer Lösung von Acetylsyringensäure in Acetanhydrid bei -5° (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 573). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 190° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich oder unlöslich in Wasser, Petroläther und Benzol. Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung farblos, in Natronlauge mit roter Farbe.

**2-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure-methylester, Nitrosyringensäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Das E I 251 beschriebene Präparat von BOGERT, PLAUT vom Schmelzpunkt 68,3° konnte nicht wieder erhalten werden (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 573). — B. Durch Kochen von Acetyl-nitrosyringensäure-methylester mit verd. Salzsäure (B., C., *Am. Soc.* 51, 573). Beim Sättigen einer Lösung von Nitrosyringensäure oder Acetyl-nitrosyringensäure in absol. Methanol mit Chlorwasserstoff (B., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (korr.). — Ist gegen Säuren und Alkalien beständig.

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethyläther-nitrogallussäure-methylester**  $C_{11}H_{13}O_8N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 491; E I 251). Zur Bildung durch Nitrierung von Trimethyläthernitrogallussäure-methylester mit rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid (vgl. H 491; E I 251) vgl. a. OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 503.

**2-Nitro-3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäure-methylester, Acetyl-nitrosyringensäure-methylester**  $C_{12}H_{13}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure (D: 1,6) auf Acetylsyringensäure-methylester in Acetanhydrid bei -5° (BOGERT, COYNE, *Am. Soc.* 51, 574). Aus Nitrosyringensäure-methylester und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (B., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107,5° (korr.).

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoylchlorid, Trimethyläthernitrogalloylchlorid**  $C_{10}H_{10}O_6NCl = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot COCl$ . B. Aus Trimethyläthernitrogallussäure und Thionylchlorid (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 504). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 94°.

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzamid, Trimethyläthernitrogallussäure-amid**  $C_{10}H_{11}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 251). B. Bei vorsichtigem Erwärmen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 504). — F: 186°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_3O_5$ .

1. **2.4.6-Trioxo-phenylessigsäure**  $C_6H_3O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2.4.6-Trimethoxy-phenylessigsäure**  $C_{11}H_{10}O_5$ , Formel I. B. Durch Oxydation von 2.4.6-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in kalter alkalischer Lösung (FREUDENBERG, HARDER, A. 451, 218). — Krystalle (aus Methanol). F: 183°.

**Chlorid**  $C_{11}H_{10}O_5Cl = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus der Säure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid erst bei 0°, dann bei 20° (FREUDENBERG, HARDER, A. 451, 219). — Krystalline Masse. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Erwärmen oder beim Umkrystallisieren.

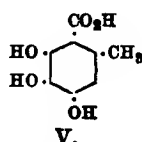
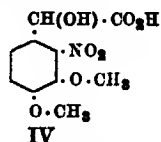
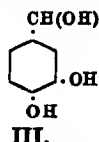
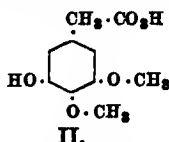
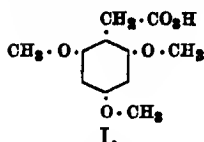
2. **3.4.5-Trioxo-phenylessigsäure, Homogallussäure**  $C_6H_3O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylessigsäure, Iridinsäure**  $C_{10}H_{12}O_5$ , Formel II (H 492). B. Durch Oxydation von 3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in kalter essigsaurer Lösung (MAUTHNER, A. 449, 107).

**3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylacetamid, Iridinsäureamid**  $C_{10}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Aufbewahren von Iridinsäuremethylester (H 493) mit konz. Ammoniak (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 1929, 160). — Prismen (aus Wasser). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine schwache grüne Färbung. — Wird durch Wasser sehr leicht hydrolysiert.

**3.4.5-Trimethoxy-phenylacetamid, Trimethylätherhomogallussäure-amid**  $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Aufbewahren von 3.4.5-Trimethoxy-phenylacetamid mit 95%iger Schwefelsäure (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 1929, 158). — Nadeln (aus Benzol). F: 121°.

**3.4.5-Trimethoxy-phenylacetonitril, Trimethylätherhomogallussäure-nitril**  $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim mit Acetanhydrid auf dem Dampfbad (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 1929, 147). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff). *F.*: 77°.



**3. 3.4- $\alpha$ -Trioxy-phenyllessigsäure, 3.4-Dioxy-mandelsäure**  $C_8H_8O_5$ , Formel III.

**3.4- $\alpha$ -Triacetox-phenylacetonitril, Triacetat des Protocatechualdehyd-cyanhydrins**  $C_{14}H_{15}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Durch Behandeln von Protocatechualdehyd-cyanhydrin (H 494) mit Acetanhydrid und Pyridin (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* 55, 2372). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 112°. Schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Alkohol und Aceton.

**3-Methoxy-4- $\alpha$ -dibenzoyloxy-phenylacetonitril, O-Benzoyl-3-methoxy-4-benzoyloxy-mandelsäure-nitril, Dibenzolat des Vanillincyanhydrins**  $C_{23}H_{17}O_8N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Beim Schütteln einer eiskalten Lösung von 1 Mol Vanillin, 1 Mol Kaliumhydroxyd und 1,1 Mol Kaliumcyanid mit 2 Mol Benzoylchlorid (GREENE, ROBINSON, *Soc.* 121, 2195). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 143—148°. Ziemlich schwer löslich.

**2-Nitro- $\alpha$ -oxy-3.4-dimethoxy-phenyllessigsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-mandelsäure**  $C_{10}H_{11}O_7N$ , Formel IV. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid auf 2-Nitro-*veratrumaldehyd* in Eisessig, anfangs bei 0°, und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 2935). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Wasser). *F.*: 127°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser 6.7-Dimethoxy-isatin und größere Mengen einer Verbindung  $(C_{10}H_9O_5N)_x$  (gelbliche Tafeln aus Wasser; *F.*: 178° [Zers.]; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren).

**4. 4.5.6-Triox-2-methyl-benzoessäure, 5-Methyl-pyrogallol-carbonsäure** ( $C_8H_8O_5$ , Formel V.

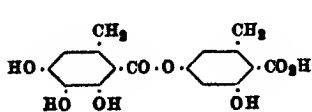
**4.5.6-Triox-2-methyl-benzoessäure - [5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenylester], Diploschistessäure**  $C_{11}H_9O_5$ , Formel VI auf S. 350. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KOLLER, HAMBURG, *M.* 65 [1935], 367; ASAHINA, YASUE, *B.* 69 [1936], 2327. — *V.* Findet sich als Begleiter der Lecanorsäure in der Flechte *Urceolaria scrupeola* (L.) Ach. [= *U. scrupeola* L. var. *vulgaris* Körber, *Diploschistes scrupeosus* (L.) Norman, *Patellaria scrupeola* Hoffmann] (ZOPF, *A.* 346 [1906], 91; KOLLER, HAMBURG, *M.* 65, 367, 371); mit Diploschistessäure ist die aus derselben Flechte isolierte Patellarsäure (WEIGELT, *J. pr.* [1] 106 [1889], 193; ZOPF, *A.* 324 [1902], 74) zu identifizieren (vgl. K., HA., *M.* 65, 370); über die Flechtensäuren von *U. scrupeola* vgl. ferner HESSE, *J. pr.* [2] 58 [1898], 498; 68 [1903], 56; 70 [1904], 496; 76 [1907], 45; 83 [1911], 89, 91. Über Vorkommen von Diploschistessäure bzw. Patellarsäure in *Urceolaria bryophila* Ach. (= *U. scrupeola* (L.) Ach. var. *bryophila* Ehrh., *Diploschistes bryophilus* Ehrh.) vgl. ZOPF, *A.* 346, 101; HESSE, *J. pr.* [2] 88, 91; vgl. s. H., *J. pr.* [2] 63 [1901], 550. — Zur Isolierung extrahiert man die fein zerriebenen Flechten mit Äther (ZOPF, *A.* 346, 91; KOLLER, HAMBURG, *M.* 65, 371) und trennt von der schwächer sauren Lecanorsäure durch fraktioniertes Ausschütteln mit Natriumdicarbonat-Lösung (K., HA.). — Die Einheitlichkeit ist nicht völlig sicher (K., HA., *M.* 65, 370). Blättchen (aus mit Essigsäure angesäuertem wässrigem Aceton). *F.*: 174° (Zers.) im evakuierten Röhrchen (K., HA.; ASAHINA, YASUE, *B.* 69 [1936], 2330). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol (A., YA.). Gibt in Substanz und in alkoh. Lösung mit kaltem Barytwasser eine intensiv blaue Färbung (WEIGELT, *J. pr.* [1] 106, 198; ZOPF, *A.* 324, 76; 343, 93, 96; K., HA., *M.* 65, 368; A., YA.), mit Eisenchlorid in Alkohol eine blauviolette Färbung (W.; Z., *A.* 324, 76; A., YA.). Über die Farbreaktion mit Chlorkalk vgl. W.; Z., *A.* 324, 76; 346, 93; HE., *J. pr.* [2] 76, 47; K., HA., *M.* 65, 371).

**5. 3.4.2<sup>1</sup>-Triox-2-methyl-benzoessäure, 3.4-Dioxy-2-oxymethyl-benzoessäure**  $C_8H_8O_5$ , Formel VII auf S. 350.

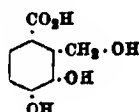
**3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoessäure-methylester, Pseudomekoninsäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Pseudomekoninsäure (H 494) und Methyljodid in siedendem Äther (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 220; *C.* 1929 II, 876). — Prismen. *F.*: 72—73°.

6. 4.5-Di-*ortho*-2-methyl-benzoesäure, 4.5-Dioxy-2-oxymethyl-benzoesäure  $C_9H_8O_5$ , Formel VIII.

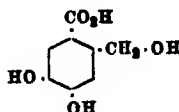
4.5-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoesäure, 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-benzylalkohol, Metamekoninsäure  $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Auflösen von Metamekonin (5.6-Dimethoxy-phthalid; Syst. Nr. 2531) in möglichst wenig heißer Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure (EDWARDS, PERKIN, STOYLE, *Soc.* 127, 198; vgl. PERKIN, *Soc.* 81 [1902], 1027). — Nadeln. *F.*: 146—149°. Leicht löslich in Wasser; beim Kochen der wäßr. Lösung scheidet sich Metamekonin aus.



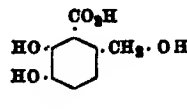
VI.



VII.



VIII.



IX.

7. 5.6-Di-*ortho*-2-methyl-benzoesäure, 5.6-Dioxy-2-oxymethyl-benzoesäure  $C_9H_8O_5$ , Formel IX.

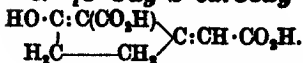
5.6-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoesäure-hydrazid, Mekoninsäurehydrazid  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Mekonin (6.7-Dimethoxy-phthalid; Syst. Nr. 2531) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (TASMAN, *R.* 46, 534). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 165°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Toluol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther. — Wird durch Acetanhydrid bei 0° in Mekoninsäure-acetylhydrazid, bei Siedetemperatur in Mekonin übergeführt.

Mekoninsäure-isopropylidenhydrazid  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Mekoninsäurehydrazid mit Aceton (TASMAN, *R.* 46, 534). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther.

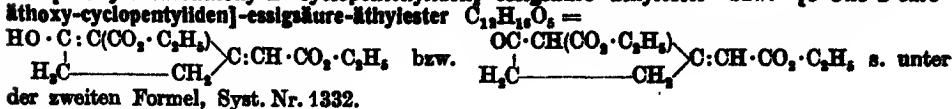
Mekoninsäure-benzylidenhydrazid  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Mekoninsäurehydrazid in warmem Wasser (TASMAN, *R.* 46, 535). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 155°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Chloroform und Toluol, schwer in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Mekoninsäure-acetylhydrazid  $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Mekoninsäurehydrazid und Acetanhydrid bei 0° (TASMAN, *R.* 46, 536). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 177°. Leicht löslich in warmem Wasser, Eisessig, Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

8. [3-Oxy-2-carboxy- $\Delta^1$ -cyclopentenyliden]-essigsäure  $C_7H_8O_5 =$



[3-Oxy-2-carbäthoxy-cyclopentenyliden]-essigsäure-äthylester bzw. [3-Oxo-2-carbäthoxy-cyclopentenyliden]-essigsäure-äthylester  $C_{11}H_{16}O_5 =$



3. Oxy-carbonsäuren  $C_9H_{10}O_5$ .

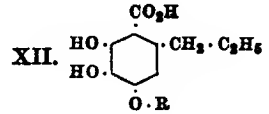
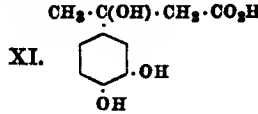
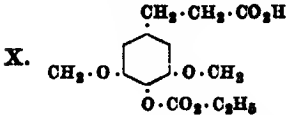
$\beta$ -[3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure  $C_{14}H_{18}O_7$ , Formel X. *B.* Durch Hydrierung von Carbäthoxyvinapinsäure (S. 554) in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Platin(IV)-chlorid in Essigester + Wasser (SPÄTZ, RÖDNER, *M.* 43, 97). Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzylmalonsäure auf 145° (SP., R., *M.* 43, 98). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 167—169°.

$\beta$ -[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-amid, 4-Oxy-3.5-dimethoxy-hydrozimtsäure-amid  $C_{11}H_{16}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Behandlung von 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure-amid mit Alkalilauge (SPÄTZ, RÖDNER, *M.* 43, 99). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 153—154°.

**3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure-amid**  $C_{14}H_{19}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des Chlorids mit Ammoniak in Benzol (SPÄTH, RÖDER, *M.* 48, 98). — Krystalle (aus Toluol). F: 122—123°. — Liefert beim Behandeln mit Alkallauge oder bei der Einw. von Brom und Alkallauge 4-Oxy-3.5-dimethoxy-hydrozimtsäure-amid.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_5$ .

1. **2-Oxy-2-[3.4-dioxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-buttersäure  $C_{10}H_{12}O_5$ , Formel XI.

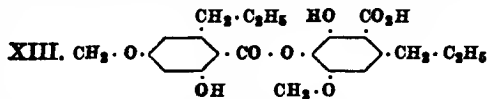


$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-buttersäure-äthylester  $C_{14}H_{20}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. E II 8, 299 Z. 5 v. o. (im Artikel Acetoveratron).

2. **4.5.6-Trioxy-2-propyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_5$ , Formel XII (R = H).

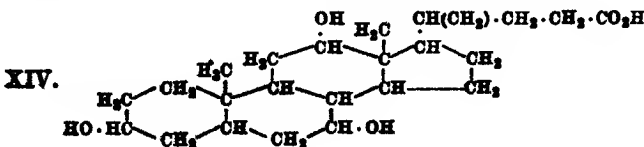
**5.6-Dioxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäure, Oxydivaricinsäure**  $C_{11}H_{14}O_5$ , Formel XII (R = CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. ASAHINA, NONOMURA, *B.* 66 [1933], 30. — *B* Neben Divaricinsäure (S. 288) beim Erhitzen von Sekikasäure (s. u.) mit Kalilauge oder Barytwasser (NAKAO, *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184; *C.* 1925 II, 1769). Neben Divaricinsäureäthylester beim Erhitzen von Sekikasäure mit absol. Alkohol im Rohr auf 125—130° (A., No., *B.* 66, 32). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 158° (A., No.), 151° (Zers.) (NA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, sehr schwer in Petroläther (A., No.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung (NA.: A., No.), mit Chlorkalk eine tief ultramarinblaue Färbung, die erst in Rot übergeht und dann verblaßt (A., No.). Wird durch Barytwasser gelbgrün gefärbt und mit blauer Farbe gelöst (A., No.). — Zerfällt beim Erhitzen in nicht näher beschriebenen Oxydivarin-monomethyläther und Kohlendioxyd (NA.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Oxydivarin (E II 6, 1086) (NA.). Liefert ein Monoacetylderivat, das mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt (NA.).

**6-Oxy-4-methoxy-5-[6-oxy-4-methoxy-2-propyl-benzoyloxy]-2-propyl-benzoesäure, Divaricinsäure-[2-oxy-6-methoxy-4-propyl-3-carboxy-phenylester]**, Sekikasäure  $C_{22}H_{24}O_8$ , Formel XIII. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, NONOMURA, *B.* 66 [1933], 30. — *V*. In der mandschurischen Droge Shi-hoa (japanisch Sekika) (NAKAO, *Chem. Abstr.* 17 [1923], 3184; *C.* 1925 II, 1760), die nach NAKAO aus der Flechte *Ramalina dilacerata* Ach. var. *obtusata* Wain. (= R. *obtusata*) besteht (vgl. a. ASAHINA, FUJIKAWA, *B.* 65 [1932], 580; A., NONOMURA, *B.* 66, 30). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 143—144° (A., No., *B.* 66, 30, 32). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton mit saurer Reaktion, schwer in Benzol und Petroläther (NA.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung (NA.); beim Schmelzen, Lösen der Schmelze in Alkohol und Zufügen von Chlorkalk tritt eine ultramarinblaue Färbung auf (A., No.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Oxydivaricinsäure (s. o.) und Divaricinsäure (S. 288) (NA.), beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 125—130° Oxydivaricinsäure und Divaricinsäureäthylester (A., No.).



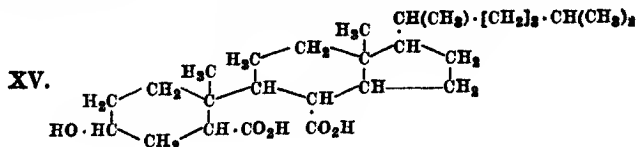
#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{40}O_5$ .

**Cholsäure**  $C_{24}H_{40}O_5$ , Formel XIV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



6. Oxy-carbonsäuren  $C_{27}H_{46}O_5$ .

Oxy-carbonsäuren  $C_{27}H_{46}O_5$  aus Cholesterin [bzw. aus 3 $\alpha$ - und 3 $\beta$ -Chlor-cholestanon-(6)], Formel XV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



[OSTERTAG]

d) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_5$ .

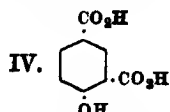
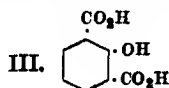
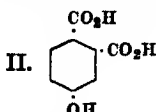
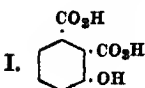
1. Oxy-carbonsäuren  $C_8H_8O_5$ .

1. 3-Oxy-benzol-dicarbonssäure-(1.2), 3-Oxy-phthalsäure  $C_8H_8O_5$ , Formel I (H 498; E I 254). B. In geringer Menge neben Phthalsäure bei der Oxydation von  $\alpha$ -naphthylschwefelsaurem Kalium mit alk. Permanganat-Lösung bei 80° (BURKHARDT, LAFWORTH, Soc. 1926, 689, 690). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, A. 457, 58, 59.

3-Methoxy-phthalsäure  $C_8H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 498). B. Bei der Oxydation von 6-Methoxy-2-methyl-benzoesäure (S. 128) mit Permanganat in warmer Sodalösung (GIBSON, Soc. 123, 1275; vgl. CORBELLINI, RAVAZZONI, R. A. L. [6] 18, 132; C. 1931 I, 3111). — F: 173° bis 174° (C., R.).

3-Methylsulfon-phthalsäure  $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. In geringer Menge bei der Oxydation von 6-Methylsulfon-2-carboxy-phenylglyoxylsäure mit Permanganat in saurer Lösung (v. BRAUN, B. 56, 2342). — Schmilzt bei 187° unter Bildung des Anhydrids. Ziemlich schwer löslich in Äther.

2. 4-Oxy-benzol-dicarbonssäure-(1.2), 4-Oxy-phthalsäure  $C_8H_8O_5$ , Formel II.



4-Methoxy-phthalsäure  $C_8H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 499; E I 255). Zur Bildung durch Oxydation von 6-Methoxy-phthalid mit Permanganat in alk. Lösung (H 499) vgl. CHAKRAVARTI, PERKIN, Soc. 1929, 199.

4-Methylsulfon-phthalsäure  $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von 6-Methylmercapto-tetralin mit Permanganat erst in alkalischer, dann in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, B. 56, 2341). — Schmilzt bei 191° unter Bildung des Anhydrids.

4-Methylsulfon-phthalsäure-diäthylester  $C_{12}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $KP_{11}$ : ca. 250° (v. BRAUN, B. 56, 2342).

3. 2-Oxy-benzol-dicarbonssäure-(1.3), 2-Oxy-isophthalsäure  $C_8H_8O_5$ , Formel III (H 501; F I 255). B. Beim Kochen von 2-Jod-isophthalsäure mit alkoh. Natronlauge (JAMES, KENNER, STUBBINGS, Soc. 117, 775).

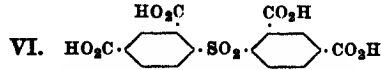
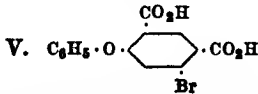
4. 4-Oxy-benzol-dicarbonssäure-(1.3), 4-Oxy-isophthalsäure  $C_8H_8O_5$ , Formel IV (H 502; E I 256). Zur Bildung durch Oxydation von 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure mit Permanganat (H 502) vgl. WAYNE, COHEN, Soc. 121, 1025.

4-Methoxy-isophthalsäure  $C_8H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 503). F: 175—176° (CHATTAWAY, CALVET, Soc. 1928, 2916.)

4-Oxy-isophthalsäure-diäthylester  $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 504). F: 52,5° (CHATTAWAY, CALVET, Soc. 1927, 690).

6-Brom-4-phenoxy-isophthalsäure, 5-Brom-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.4)  $C_{14}H_8O_5Br$ , Formel V. B. Durch Oxydation von 4-Brom-6-phenoxy-3-methyl-benzoesäure mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (ECKERT, SMIDEL, J. pr. [2] 102, 346). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

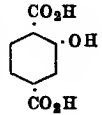
F: 248—249°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol 3-Brom-xanthon-carbonsäure-(2).



**Diphenylsulfon-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4')**  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}$ , Formel VI. B. Durch Oxydation von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenylsulfon mit Permanganat (MEYER, A. 483, 341). — Tafeln. F: 294° (Zers.). Löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

**Tetraäthylester**  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). F: 235° (Zers.) (MEYER, A. 483, 341).

**5. 2-Oxy-benzol-dicarbonensäure-(1.4), Oxyterephthalsäure**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$ , s. nebenstehende Formel (H 505). B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit Phosphoroxoxyd und rauchender Schwefelsäure im Rohr bis auf 250° und Verschmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd (MITTER, GUPTA, *J. indian chem. Soc.* 5, 26; C. 1928 I, 2399; vgl. dagegen CHARLESWORTH, ROBINSON, *Soc. 1934*, 1531).



**Dimethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$  (H 506). F: 93° (MITTER, GUPTA, C. 1928 I, 2399).

## 2. Oxy-carbonsäuren $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ .

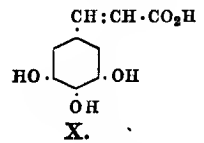
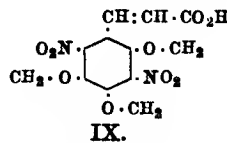
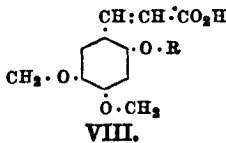
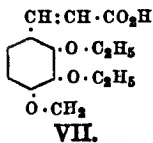
1.  $\beta$ -[2.3.4-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.3.4-Trioxy-zimtsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5 = (\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

4-Methoxy-2.3-diäthoxy-zimtsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , Formel VII. B. Man erhitzt 7-Methoxy-8-äthoxy-cumarin mit Natriummethylat-Lösung und etwas absol. Alkohol im Rohr auf 100°, kocht anschließend mit Äthyljodid in absol. Alkohol und verseift das Reaktionsprodukt mit heißer 1 n-Natronlauge (WESSLEY, STURM, B. 62, 119). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 157—158°. — Gibt bei der Oxydation mit alk. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 4-Methoxy-2.3-diäthoxy-benzoessäure.

2.  $\beta$ -[2.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trioxy-zimtsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5 = (\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

2-Oxy-4.5-dimethoxy-zimtsäure, 4.5-Dimethoxy-o-cumarsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Formel VIII (R = H). B. Durch Einw. von 30%iger Kalilauge auf 6.7-Dimethoxy-cumarin (ARAKI, MIYASHITA, C. 1928 II, 675; 1929 II, 2469; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 3405; 24 [1930], 95). — Krystalle. Zersetzt sich bei 197—198°. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform geringe Mengen 6.7-Dimethoxy-cumarin zurück. Beim Behandeln mit Zinkchlorid und etwas Salzsäure oder Phosphorsäure entstehen geringe Mengen einer bei 176—177° schmelzenden Verbindung. Einw. von Brom in Eisessig ergibt  $\alpha$ -Brom-6.7-dimethoxy-cumarin.

2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Formel VIII (R =  $\text{CH}_3$ ) (H 507; EI 257). B. Durch Erwärmen von 2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd mit Malonsäure und Pyridin auf 60—100° (VAN ALPHEN, R. 47, 176). Durch Methylierung von 4.5-Dimethoxy-o-cumarsäure mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (ARAKI, MIYASHITA, C. 1929 II, 2469; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 95). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 169° (VAN A.), 168° (AR., M.). Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung (VAN A.). — Gibt bei der Oxydation 2.4.5-Trimethoxy-benzoessäure (AR., M.). Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure in Eisessig bei 0° 3.6-Dinitro-2.4.5-trimethoxy-zimtsäure (VAN A.).



3.6-Dinitro-2.4.5-trimethoxy-zimtsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$ , Formel IX. B. Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf 2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure in Eisessig bei 0° (VAN ALPHEN, R. 47, 176). — Roter Niederschlag. F: 166—167° (Zers.). Löslich in Alkalilauge mit brauner Farbe. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

3.  $\beta$ -[3.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Trioxy-zimtsäure  $C_9H_8O_5$ , Formel X auf S. 353. B. Beim Erwärmen von Gallusaldehyd und Malonsäure mit alkoh. Ammoniak oder besser mit Piperidin in Alkohol (ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 144). — Nadeln mit 1  $H_2O$ ; ist in wasserfreiem Zustand gelb. F: 207—208° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Sodalösung mit gelber Farbe. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort, Fehlingsche Lösung erst in der Wärme. Beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig entsteht 2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-zimtsäure. — Die kalt gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung, die beim Verdünnen verschwindet. Gibt mit Bleiacetat einen gelben amorphen Niederschlag. Kaliumcyanid-Lösung ruft eine rote bis violette Färbung hervor, die allmählich verblaßt und beim Umschütteln oder auf Zusatz von Wasser wieder auftritt.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtsäure, Sinapinsäure  $C_{11}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 508; E I 257). B. Beim Erwärmen von Carbäthoxysinapinsäure mit 1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad (SPÄTH, M. 41, 280). — Löst sich in verd. Natronlauge mit schwach gelber Farbe (Sp., M. 41, 285).

Über eine Säure  $C_{10}H_{10}O_5$  (?) aus Reiskeie („ $\gamma$ -Säure“), die vielleicht mit Sinapinsäure identisch ist, s. S. 722.

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure  $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 509; E I 257). Zur Bildung durch Verseifung des Methylesters (H 509) vgl. noch ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 146.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-zimtsäure, Acetylsinapinsäure  $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 509; E I 257). B. Durch Erwärmen von im Vakuum getrockneter Sinapinsäure mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SPÄTH, M. 41, 280). — Schmilzt bei 188—193°.

3.4.5-Triacetoxy-zimtsäure  $C_{15}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 3.4.5-Trioxy-zimtsäure mit Acetanhydrid und etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 147). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 168°.

3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-zimtsäure, Carbäthoxysinapinsäure  $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxybenzylidenmalonsäure im Vakuum auf 220—230° (SPÄTH, M. 41, 279). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174°. — Gibt beim Erwärmen mit 1 n-Natronlauge Sinapinsäure.

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure-methylester  $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 509). B. Beim Erwärmen von 3.4.5-Trioxy-zimtsäure mit überschüssigem Dimethylsulfat in Natronlauge auf 50—60° (ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 146).

Sinapinsäure- $[\beta$ -dimethylamino-äthylester]  $C_{16}H_{22}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzung von Acetylsinapinsäure-chlorid mit wasserfreiem Dimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin in Toluol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit eiskalter 5%iger Natronlauge (SPÄTH, M. 41, 282). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 127,5—128,5°. Schwer löslich in Äther. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert mit Methyljodid in Chloroform Sinapinjodid (s. u.).

Sinapinsäureester des Cholins, Sinapin  $C_{16}H_{24}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$  (H 509). — Sinapinjodid  $C_{16}H_{24}O_5N \cdot I + 3H_2O$ . F: 185—186° (SPÄTH, M. 41, 283). — Saures Sinapinsulfat  $C_{16}H_{24}O_5N \cdot SO_3H + 2H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 190—191° (Sp., M. 41, 285). — Sinapinrhodanid  $C_{16}H_{24}O_5N \cdot SCN + H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 180—181° (Sp., M. 41, 284). In Wasser schwerer löslich als Sinapinjodid.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-cinnamoylchlorid, Acetylsinapinsäure-chlorid  $C_{12}H_{14}O_5Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Beim Erwärmen von trockener Acetylsinapinsäure mit Phosphorpentachlorid in Toluol (SPÄTH, M. 41, 281). — Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 142—144°.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-zimtsäure  $C_9H_8O_5Br_2$ , Formel I. B. Beim Behandeln von 3.4.5-Trioxy-zimtsäure mit 2 Mol Brom in Eisessig (ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 147). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—187°.

2.6-Dibrom-3.4.5-triacetoxy-zimtsäure  $C_{15}H_{12}O_8Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 183° (ROSENMUND, BOEHM, A. 437, 147).

4.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2.3-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.3.  $\beta$ -Trioxy-zimtsäure  $C_9H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$ .

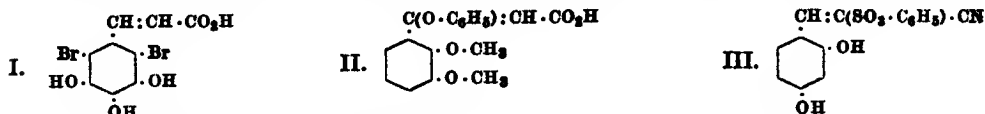
2.3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{14}O_5$ , Formel II.

a) Höcherschmelzende Form. B. Durch Verseifen des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge, neben der niedrigerschmelzenden Form (RUHEMANN, B. 53, 278). — Prismen (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid in Benzol und Behandeln des Chlorids mit Aluminiumchlorid oder beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure 6.7-Dimethoxy-1-phenoxy-inden-(1)-on-(3) (E II 8, 458).



b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. S. 354 bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 137—138° (RUHMANN, *B.* 58, 278). Sehr leicht löslich in Äther; in Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. — Läßt sich analog der höherschmelzenden Form in 6.7-Dimethoxy-1-phenoxy-inden-(1)-on-(3) überführen.

2.3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{15}H_{20}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Chlor-2.3-dimethoxy-zimtsäure-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Phenol (RUHMANN, *B.* 58, 278). — Zähes, hellgelbes Öl.  $Kp_{15}$ : 242—244°.



5.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4, $\alpha$ -Trioxo-zimtsäure  $C_9H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

2.4-Dioxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_4NS$ , Formel III. *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen von 2.4-Dioxy-benzaldehyd mit Phenylsulfon-acetonitril in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 192). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 237° (Zers.). Leicht löslich in Natronlauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkohol mit amaragdgrüner, in Eisessig mit grüner, beim Aufbewahren in Blau übergehender Fluorescenz (TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 192, 201). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199. Geht beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetanhydrid in 7-Acetoxy-3-phenylsulfon-cumarin (Syst. Nr. 2532) über (TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 193). — Natriumsalz. Die stark verdünnte Lösung in Wasser fluoresciert blau, während die Lösung des Nitrils in Natronlauge nicht fluoresciert.

2.4-Dioxy- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{10}O_4NCIS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 195). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 232° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkohol mit grüner, in Eisessig mit grüner, beim Aufbewahren in Blau übergehender Fluorescenz. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199.

2.4-Dimethoxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_4NS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 197). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 154°. Löst sich in Alkohol und in konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz, in Eisessig mit schwach gelbgrüner Fluorescenz.

2.4-Dioxy- $\alpha$ -*p*-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{13}O_4NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 193). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 247° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkohol mit grüner, in Eisessig mit grüner, beim Aufbewahren in Blau übergehender Fluorescenz. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199.

2.4-Dioxy- $\alpha$ -[ $\beta$ -naphthylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{19}H_{15}O_4NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 196). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 253° (Zers.). Löst sich in Eisessig mit bläulich grüner, in Alkohol mit schwacher grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199.

2.4-Dioxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{13}O_5NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 196). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 198°. Löslich in Schwefelsäure mit langsam auftretender violetter, in Eisessig mit grüner, in Alkohol mit blauer Fluorescenz. — Geschwindigkeit der Verseifung durch heiße 0,1 n-Natronlauge: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199.

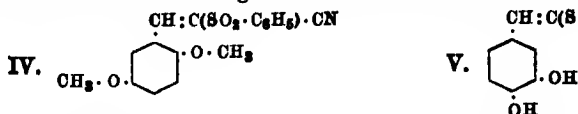
6.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.5-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.5, $\alpha$ -Trioxo-zimtsäure  $C_9H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

2.5-Dimethoxy- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_4NS$ , Formel IV auf S. 356. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Phenylsulfon-acetonitril in verd. Alkohol (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 189). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 159°. Löslich in konz. Schwefelsäure und Eisessig mit allmählich auftretender, schwacher grüner Fluorescenz; die alkoh. Lösung fluoresciert nicht.

2.5-Dioxy- $\alpha$ -*p*-tolylsulfon-zimtsäure-nitril  $C_{16}H_{13}O_4NS = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dioxy-benzaldehyd mit *p*-Tolylsulfon-essigsäure-nitril

in Alkohol (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 188). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Löst sich in Alkohol und in konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz, in Eisessig mit schwach grünlicher Fluorescenz.

**2.5-Dimethoxy- $\alpha$ -p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH: C(SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>)·CN. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 190). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Löst sich in Alkohol ohne Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure und Eisessig mit allmählich auftretender, schwacher grüner Fluorescenz.



**7.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4. $\alpha$ -Trioxy-zimtsäure** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH: C(OH)·CO<sub>2</sub>H.

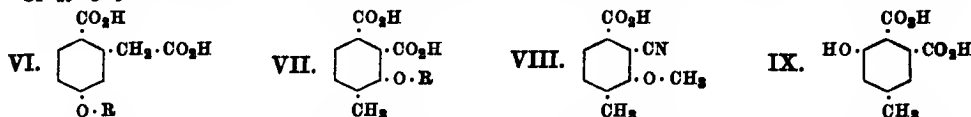
**3.4-Dioxy- $\alpha$ -p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril** C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS, Formel V. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 190). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 183° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit karminroter Farbe.

**8. 4-Oxy-benzol-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 5-Oxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 4-Oxy-homophthalsäure** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel VI (R = H).

**5-Methoxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 4-Methoxy-homophthalsäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Formel VI (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 5 (bzw. 6)-Methoxy-inden mit Chromschwefelsäure und Essigsäure (INGOLD, PRIGGOTT, *Soc.* 128, 1481, 1506) oder von 5-Methoxy-hydrindon-(1) mit siedender Chromschwefelsäure (L., P., *Soc.* 128, 1482, 1507). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 218° und 227°.

**9. 3-Oxy-4-methyl-benzol-dicarbon-säure-(1.2), 3-Oxy-4-methyl-phthal-säure** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel VII (R = H).

**3-Methoxy-4-methyl-phthalsäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Formel VII (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Neben dem Anhydrid (Syst. Nr. 2532) bei 3-stdg. Erhitzen von 3-Methoxy-4-methyl-2-cyan-benzoesäure mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1344, 1345). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 175—176° unter Bildung des Anhydrids. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Silbersalz Ag<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Prismen. — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.



**3-Methoxy-4-methyl-phthalsäure-2-nitril, 3-Methoxy-4-methyl-2-cyan-benzoesäure** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N, Formel VIII. *B.* Beim Eintragen von diazotierter 2-Amino-3-methoxy-4-methyl-benzoesäure in heiße Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1344). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 186°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser allmählich in 3-Methoxy-4-methyl-phthalsäure über. Gibt beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Methoxy-4-methyl-phthalsäure und deren Anhydrid. — AgC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N. Nadeln (aus Wasser).

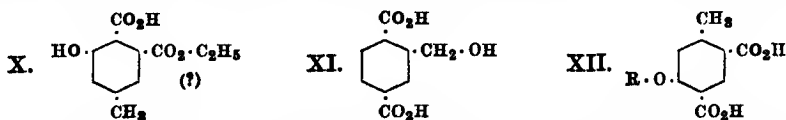
**10. 6-Oxy-4-methyl-benzol-dicarbon-säure-(1.2), 6-Oxy-4-methyl-phthal-säure,  $\gamma$ -Coccinsäure** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel IX<sup>1)</sup>. *B.* Durch Oxydation von 3-Oxy-5-methyl-2-carboxy-mandelsäure (S. 389) mit Permanganat in kalter verdünnter Natronlauge (SCHLEUSSNER, VOSWINGKEL, *A.* 422, 124, 127, 128). Bei der Oxydation von 7-Oxy-5-methyl-phthalid mit alkal. Permanganat-Lösung (SCH., V., *A.* 422, 126). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Geht beim Trocknen bei 100° teilweise in das Anhydrid über. Sintert bei 215°; F: 226—228° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Chloroform und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Benzin. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotviolette Färbung. — Bei vorsichtigem Erhitzen auf 210° entsteht das Anhydrid. — BaC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadeln.

<sup>1)</sup> SHAH, ALIMCHANDANI (*J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 261) und RAISTRICK, ROBINSON, TODD (*Soc.* 1933, 488) haben nachgewiesen, daß auf dem von SCHLEUSSNER, VOSWINGKEL angegebenen Wege (erstes Ausgangsmaterial: m-Kresotinsäure) nicht  $\gamma$ -Coccinsäure, sondern  $\alpha$ -Coccinsäure (S. 357) entsteht. Auf anderem Wege haben MELDRUM, VAIDYANATHAN (*Pr. indian Acad.* [A] 1, 510; *C.* 1935 II, 1370)  $\gamma$ -Coccinsäure vom Schmelzpunkt 227° erhalten.

**6-Methoxy-4-methyl-phthalsäure,  $\gamma$ -Coccinsäure-methyläther**  $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H)_2$ , (E I 258). *B.* Durch Erwärmen von  $\gamma$ -Coccinsäure mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (SCHLEUSSNER, VOSWINCKEL, *A.* 422, 131). — *F.*: 202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Benzin.

**6-Acetoxy-4-methyl-phthalsäure, Acetyl- $\gamma$ -coccinsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen von  $\gamma$ -Coccinsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SCHLEUSSNER, VOSWINCKEL, *A.* 422, 129). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). *F.*: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Benzin und kaltem Wasser.

**$\gamma$ -Coccinsäure-monoäthylester**  $C_{11}H_{12}O_5$ , Formel X. Zur Konstitution vgl. SCHLEUSSNER, VOSWINCKEL, *A.* 422, 131. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von  $\gamma$ -Coccinsäure in absol. Alkohol (SCH., V., *A.* 422, 131). — Nadeln mit  $1/2 H_2O$  (aus verd. Alkohol). *F.*: 224° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, Chloroform, Benzol und Benzin. Löslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.



**11. 2-Oxymethyl-benzol-dicarbonensäure-(1,4), Oxymethyl-terephthalsäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel XI. *B.* Beim Erwärmen von Phthalid-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 2619) mit verd. Natronlauge (FERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2279, 2291). Neben 2,4-Bis-oxymethyl-benzoesäure beim Erwärmen von 5-Formyl-phthalid mit 2*n*-Natronlauge (P., ST., *Soc.* 127, 2279, 2290). — Geht beim Erhitzen auf 110° wieder in Phthalid-carbonsäure-(5) über.

**12. 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonensäure-(2,4), 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure,  $\alpha$ -Coccinsäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel XII (R = H) (H 512; E I 258). *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Coccinsäure-methyläther mit 10%iger Jodwasserstoffsäure (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 257; *C.* 1929 II, 875). Bei der Oxydation von 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure oder von 6-Oxy-4-methyl-3- $[\beta, \beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit Permanganat in alkal. Lösung (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8, 267; *C.* 1931 II, 2804). — Tafeln (aus Eisessig). *F.*: 320—322° (Zers.) (M., A.). —  $CaC_8H_6O_5 + 4H_2O$ . Nadeln. Gibt bei 110—115°  $2\frac{1}{2} H_2O$  ab (M., A.). —  $BaC_8H_6O_5 + 2H_2O$ . Nadeln. Gibt bei 110—115°  $1\frac{1}{2} H_2O$  ab (M., A.).

**6-Methoxy-4-methyl-isophthalsäure,  $\alpha$ -Coccinsäure-methyläther**  $C_{10}H_{10}O_5$ , Formel XII (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-benzaldehyd oder von 6-Methoxy-4-methyl-3- $[\beta, \beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit Permanganat in verd. Kalilauge (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 256; *C.* 1929 II, 875). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 250—252°.

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$ .

**1. 2-Oxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Methoxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 2-[2-Methoxy-phenyl]-1,1,2-tricyan-äthan mit 20%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2836). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 184—186° (korr.) bei raschem Erhitzen.

**2. 4-Oxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-benzylidenmalonsäure-diäthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (CHRASZCZOZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 73; *C.* 1926 II, 2906). — Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 159,2—159,4°. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

**4-Methoxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Anisylidenmalonsäure-diäthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Kalilauge auf 100° (CHRASZCZOZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 57; *C.* 1926 II, 2905). Aus 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester durch kurzes Erwärmen mit Natriumcyanid in 50%igem Alkohol, Sättigen der absolut-alkoholischen Lösung des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff bei 0° und 24-stdg. Kochen des entstandenen Iminoäther-hydrochlorids mit konz. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 565). Beim Kochen von 2-[4-Methoxyphenyl]-1,1,2-tricyan-äthan mit 20%iger Salzsäure (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2836). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 207—208° (korr.) bei schnellem Erhitzen (Co., St.), 194—195° (B., L.), 189—190,8° (CHRZ.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und siedendem Benzol, Ligroin und Chloroform (B., L.; CHRZ.); schwer löslich in heißem, fast

unlöslich in kaltem Wasser (CHREZ.). — Geht beim Erhitzen (Co., St.) oder beim Kochen mit Acetylchlorid (B., L.; Co., St.) in das Anhydrid über. Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphortriäthylid und Sand in Gegenwart von wenig Toluol 3-[4-Methoxy-phenyl]-thiophen (CHREZ.).

**4-Methoxy-phenylbernsteinsäure-dimethylester**  $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2-[4-Methoxy-phenyl]-1.1.2-tricyan-äthan mit methylalkoholischer Schwefelsäure (CORSON, STOUTON, *Am. Soc.* 50, 2836). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 93—94° (korr.).

**3. 2-Oxy-benzylmalonsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Mononitril,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 2-Oxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure, 2-Oxy-benzilycyanessigsäure**  $C_{10}H_8O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch wiederholte Reduktion von 2-Oxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, LAFWORTH, *Soc.* 125, 2335). — Nadeln (aus Äther + viel Benzol). F: 138°. Sehr leicht löslich in sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

**4. 3-Oxy-benzylmalonsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

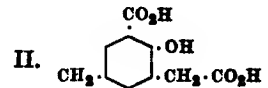
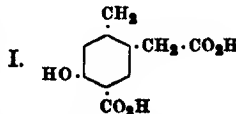
**Mononitril,  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 3-Oxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure, 3-Oxy-benzilycyanessigsäure**  $C_{10}H_8O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BAKER, LAFWORTH, *Soc.* 125, 2336). — Nadeln (aus Benzol). F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine bräunlichrote Färbung.

**5. 4-Oxy-benzylmalonsäure**  $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**4-Methoxy-benzylmalonsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (E I 258). B. Aus 4-Methoxy-benzilycyanessigsäure durch Hydrolyse mit Alkali (BAKER, LAFWORTH, *Soc.* 125, 2335). — F: 117°. — Spaltet beim Erhitzen auf 145° Kohlendioxyd ab.

**$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure, 4-Methoxy-benzilycyanessigsäure**  $C_{11}H_{10}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch wiederholte Reduktion von 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure (H 520) mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, LAFWORTH, *Soc.* 125, 2335). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 82,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**6. 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_5$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta$ - $\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SHAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8, 268; *C.* 1931 II, 2604). — Nadeln (aus Wasser). F: 251°. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz  $BaC_{10}H_8O_5 + 2H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 115° bis 120° 1  $H_2O$ .



**4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenylessigsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ - $\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 254, 258; *C.* 1929 II, 875). — Blättchen (aus Wasser). F: 164—165°. —  $BaC_{11}H_{10}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen.

**7. 2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenylessigsäure**  $C_{11}H_{12}O_5$ , Formel II. B. Durch Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-5-[ $\beta$ - $\beta$ -dichlor-äthyl]-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd auf 250—260° (ALIMCHANDANI, MELDRUM, *Soc.* 119, 204, 209). — Nadeln (aus Eisessig). F: 257° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. —  $Ag_2C_{10}H_8O_5$ .

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_5$ .

**1. 3-Oxy-3-phenyl-propan-dicarbonensäure-(1.2), [ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**[2-Brom- $\alpha$ -oxy-benzyl]-bernsteinsäure,  $\gamma$ -[2-Brom-phenyl]-itamalsäure**  $C_{11}H_{11}O_5Br = C_6H_4Br \cdot GH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von wäbr. Alkalien auf  $\gamma$ -[2-Brom-phenyl]-paraconsäure (Syst. Nr. 2619) (FUSON, *Am. Soc.* 48, 2784). — Nur in Lösung erhalten. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure wieder in  $\gamma$ -[2-Brom-phenyl]-paraconsäure über.

2. *2-[2-Oxy-phenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.3)*,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{11}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Neben 3.4-Dihydro-cumarin-essigsäure-(4) bei kurzem Kochen von 3.4-Dihydro-cumarin-cyanessigsäure-(4)-amid mit konz. Salzsäure oder mit verd. Kalilauge (SESHADRI, *Soc.* 1928, 169). Aus 3.4-Dihydro-cumarin-essigsäure-(4) durch Auflösen in verd. Sodalösung, vorsichtiges Ansäuern und Aufbewahren in der Kälte (S.). — Würfel. F: 160° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit verd. Salzsäure wieder in 3.4-Dihydro-cumarin-essigsäure-(4) über. —  $Ag_2C_{11}H_{11}O_5$ . Amorpher Niederschlag.

$\beta$ -[5-Nitro-2-oxy-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . — Silbersalz  $Ag_2C_{11}H_{11}O_7N$ . *B.* Bei aufeinanderfolgendem Behandeln von 6-Nitro-3.4-dihydro-cumarin-essigsäure-(4) mit Ammoniak und Silbernitrat (SESHADRI, *Soc.* 1928, 171). Hellgelbes Pulver.

3. *2-[4-Oxy-phenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.3)*,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{11}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-glutarsäure  $C_{13}H_{15}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Man verseift 2-[4-Methoxy-phenyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge und erhitzt das von gleichzeitig entstandener 4-Methoxy-zimtsäure befreite Reaktionsprodukt auf 130° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660). — Prismen (aus Wasser). F: 165°. — Gibt ein bei 152° schmelzendes Anhydrid.

Dimethylester  $C_{14}H_{19}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Prismen. F: 42° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660).  $Kp_{20}$ : 205—210°.

Diäthylester  $C_{16}H_{23}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $Kp_{14}$ : 206—210° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660).

Dihydrazid  $C_{13}H_{15}O_5N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . Nadeln. F: 190° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660).

4. *3-Oxy-1-phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1)*,  $[\beta$ -Oxy-äthyl]-phenylmalonsäure  $C_{11}H_{13}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

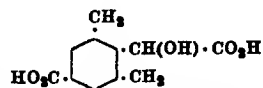
$[\beta$ -Vinyl-oxy-äthyl]-phenyl-malonsäure-diäthylester  $C_{17}H_{23}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Bei 14-stdg. Erhitzen von Natrium-phenylmalonsäure-diäthylester und  $[\beta$ -Chlor-äthyl]-vinyl-äther im Rohr auf 140—145° (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2761). —  $Kp_{10}$ : 189—190°;  $Kp_{17}$ : 196—197°.  $D_4^{20}$ : 1,098. — Zersetzt sich am Sonnenlicht.

5. *3-Oxy-1-phenyl-propan-dicarbonsäure-(2.2)*, *Oxymethyl-benzyl-malonsäure*  $C_{11}H_{13}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Methoxymethyl-benzyl-malonsäure  $C_{13}H_{15}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (SIMONSEN, *Soc.* 117, 566). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei 160—162°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen auf 160—165°  $\alpha$ -Methoxymethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure. Beim Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Benzyl-acrylsäure. — Kaliumsalz. Nadeln. — Calciumsalz  $CaC_{11}H_{13}O_5 + 6^{1/2}H_2O$ . Mikrokristallinisch. Schwer löslich. — Bariumsalz. Amorph. Schwer löslich.

Diäthylester  $C_{16}H_{23}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester und Chlordimethyläther in wasserfreiem Äther bei 0° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 566). — Viscoses Öl; erstarrt bei längerem Aufbewahren zu Tafeln. F: ca. 49—50°.  $Kp_{10}$ : 194—195°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei 36-stdg. Kochen mit einem Gemisch aus 4 Tln. konz. Salzsäure, 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Wasser  $\alpha$ -Benzyl-acrylsäure.

6.  $\alpha$ -Oxy-2.6-dimethyl-4-carboxy-phenyllessigsäure, 2.6-Dimethyl-4-carboxy-mandelsäure  $C_{11}H_{13}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam und Sodalösung



unterhalb 15° (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2433). — Mikroskopische Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Erweicht bei 230°; F: 243—244° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Methanol. — Geht beim Erhitzen auf 250° unter Abgabe von Wasser in ein harziges Lactid (?) über, das beim Kochen mit Sodalösung die Säure regeneriert.

5. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{14}O_6$ .

1. **4-Oxy-1-phenyl-butan-dicarbonensäure-(2.2), [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-benzyl-malonsäure**  $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**4-Phenoxy-1-phenyl-butan-dicarbonensäure-(2.2), [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-benzyl-malonsäure**  $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1212). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 166—168° (*Zers.*). Ziemlich leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in heißem Wasser und Ligroin. Löslich in 1—2 Mol heißer 1 n-Natriumacetat-Lösung.

**Diäthylester**  $C_{22}H_{26}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*E I* 259). *B.* Durch Behandeln von [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Benzylchlorid in Natrium-äthylat-Lösung (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1212). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). *F.*: 53—54,5°. *Kp.*: 248°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Alkohol.

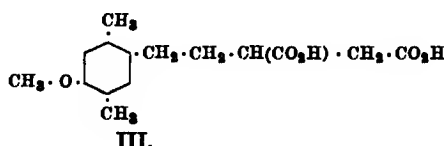
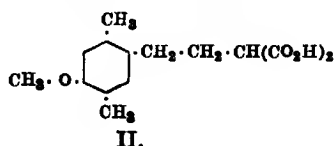
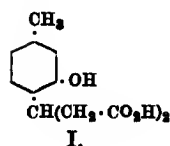
**Dichlorid**  $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COCl)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Einw. von 3 Mol Phosphorpentachlorid auf [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-benzyl-malonsäure in Chloroform, zuletzt bei 60° (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1212). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 85—86°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. — Liefert bei der Destillation mit Eisenohxid im Vakuum in

geringer Menge [Hydrindon-(1)]-[2-oxo-tetrahydrofuran]-spiran-(2.3')  $C_8H_8 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{matrix}$  (Syst. Nr. 2480) und eine Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2$  (?) (*s. u.*) (*L., R., B.* 57, 1209, 1213).

Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2$  (?). *B. s. o.* — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 176° (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1213). Leicht löslich in heißem Eisessig und Ligroin, ziemlich leicht in Aceton und heißem Benzol, ziemlich schwer in warmem Äther. Gibt mit Schwefelsäure eine gelbe, blau fluoreszierende Lösung.

**Diamid**  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Behandeln des Dichlorids mit Ammoniak in Ligroin (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1212). — Blättchen (aus Chloroform). *F.*: 170—171°.

2. **2-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propan-dicarbonensäure-(1.3),  $\beta$ -[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-glutarsäure**  $C_{13}H_{14}O_6$ , Formel I. *B.* Beim Lösen von 7-Methyl-3,4-dihydro-cumarin-essigsäure-(4) in verd. Sodälösung und vorsichtigen Anäuern in der Kälte (SESHADRI, *Soc.* 1928, 170). — Prismen. Schmilzt bei 148—149° unter Rückbildung von 7-Methyl-3,4-dihydro-cumarin-essigsäure-(4). Schwer löslich in Benzol, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton. —  $Ag_2C_{12}H_{12}O_6$ . Pulver.

6. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{16}O_6$ .

**[4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-malonsäure**  $C_{14}H_{16}O_6$ , Formel II. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2380). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 145° (*Zers.*). — Liefert beim Erhitzen auf 160° bis 170°  $\gamma$ -[4-Methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure.

**Diäthylester**  $C_{18}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthylbromid mit Natriummalonester in Alkohol auf 45° bis 70° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2380). — Hellgelber Sirup. *Kp.*: 185°.

7. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{18}O_6$ .

**[4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure**  $C_{14}H_{18}O_6$ , Formel III. *B.* Bei der Reduktion von 3-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-tricarbonensäure-(1.1.2) mit Zink und konz. Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2384). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 140—142°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2) (Syst. Nr. 1414).

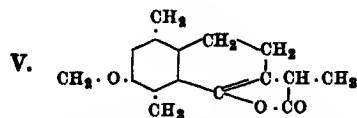
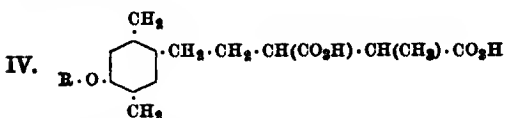
8. Oxy-carbonsäuren  $C_{15}H_{20}O_5$ .

1. 2-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(5)-essigsäure-(3),  $\beta$ -[ $\alpha$ -(4-Oxy-phenyl)-isopropyl]-adipinsäure  $C_{15}H_{20}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pentan-carbonsäure-(5)-essigsäure-(3),  $\beta$ -[ $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-isopropyl]-adipinsäure  $C_{15}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-propan (E II 6, 931) mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (v. BRAUN, A. 472, 69). — F: 116°.

2. 1-[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-pentan-dicarbonensäure-(3,4),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -[4-oxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure  $C_{15}H_{20}O_5$ , Formel IV (R = H).

$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure  $C_{15}H_{20}O_5$ , Formel IV (R = CH<sub>3</sub>).



a) Höherschmelzende Form. B. Durch Reduktion von 1-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-butan-dicarbonensäure-(2,3) (Syst. Nr. 1455) mit amalgamiertem Zink und siedender konzentrierter Salzsäure, neben der niedrigerschmelzenden Form und einer bei 181—182° schmelzenden Säure (CLEMO, HAWORTH, WALTON, Soc. 1929, 2385). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 169—171°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natriumdicarbonat-Lösung das Enol-lacton der 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralon-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(2) (Formel V; Syst. Nr. 2512).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 130—132° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, Soc. 1929, 2385). — Läßt sich analog der höherschmelzenden Form in das Enol-lacton der 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralon-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(2) überführen.

e) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_5$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_8O_5$ .

1. 2-Oxy-benzylidenmalonsäure, Salicylidenmalonsäure  $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ .

Mononitril, Salicylidencyanessigsäure, 2-Oxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure  $C_{10}H_8O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:NC \cdot CO_2H$  (H 520; E I 259). Zur Konfiguration vgl. BAKER, LAPWORTH, Soc. 127, 562, 563. — Umwandlung in Cumarin-carbonsäure-(3) (vgl. H 520) erfolgt auch beim Kochen mit Wasser oder beim Kochen mit wasserfreiem Alkohol oder alkoh. Salzsäure und Lösen der Reaktionsprodukte in Wasser; bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht Cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester (B., L., Soc. 127, 561, 562, 566, 567).

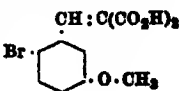
Amid-nitril, Salicylidencyanacetamid  $C_{10}H_8O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Salicylaldehyd in wäßriger oder alkoholischer Natronlauge (CURTIS, DAY, KIMMINS, Soc. 128, 3139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (Zers.).

2-Methoxy-benzylidenmalonsäure-dinitril  $C_{11}H_8ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$ . B. Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und Malonitril in tert. Butylalkohol bei Gegenwart von wenig Piperidin (CORSON, STOUTON, Am. Soc. 50, 2828, 2830). — Gelbliche Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 84—84,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich in  $NaHSO_3$ -Lösung.

2. 3-Oxy-benzylidenmalonsäure  $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ .  
Mononitril, 3-Oxy-benzylidencyanessigsäure, 3-Oxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure  $C_{10}H_8O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$  (H 520). B. Durch Kondensation von 3-Oxy-benzaldehyd mit rohem Kalium-Natrium-cyanoacetat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 50° (BAKER, LAPWORTH, Soc. 125, 2336) oder mit Kaliumcyanoacetat in wenig Alkohol (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 1604). —

Nadeln (aus Wasser). F: 226° (Zers.) (B., L.); zersetzt sich bei 230—235° (H., Pr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin (H., Pr.).

**6-Brom-3-methoxy-benzylidenmalonsäure**  $C_{11}H_9O_5Br$ , s. nebenstehende Formel (E I 260). B. Durch Hydrolyse des Diäthylester (E I 260) mit Natriumhydroxyd (DAVIES, DAVIES, *Soc.* 1928, 604). — Schmilzt bei 173° bis 183° unter Zerfall in 6-Brom-3-methoxy-zimtsäure und Kohlendioxyd.



3. **4-Oxy-benzylidenmalonsäure**  $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Anisylidenmalonsäure, Anisalmalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H)_2$  (H 520). B. Durch Einw. von Anisylidenanilin auf Malonsäure in alkoholischer oder wäbr. Lösung (ВОЖИМ, *Ar.* 1929, 712). — Gelbliche Nadeln. F: 195—196° (Zers.).

**4-Oxy-benzylidenmalonsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{16}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Kondensation von 4-Oxy-benzaldehyd mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Piperidin (CHYZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 72; *C.* 1926 II, 2905). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°. 100 g Eisessig lösen bei Zimmertemperatur 3—3,5 g; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Oxy-phenylbernsteinsäure.

**Anisylidenmalonsäure-diäthylester, Anisalmalonester**  $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 520).  $Kp_{10}$ : 216—220° (CHYZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 56; *C.* 1926 II, 2905). Fast unlöslich in Wasser (CHRZ.). — Gicht beim Erhitzen mit p-Toluoluidin auf dem Wasserbad Anisyliden-p-toluoluidin (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 458).

**Anisylidencyanessigsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{11}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  (H 520; E I 260). B. Durch Einw. von Anisaldehyd auf rohes Kalium-Natriumcyanacetat in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1702). — Löst sich leicht in konz.  $NaHSO_3$ -Lösung.

**Anisylidencyanessigsäure-äthylester, 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{13}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 521). B. Beim Kochen von Anisylidencyanessigsäure mit alkoh. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 563, 565). — Überführung in 4-Methoxy-phenylbernsteinsäure s. bei dieser (S. 357).

**Anisylidencyanacetamid, 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-amid**  $C_{11}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Kondensation von Cyanacetamid mit Anisaldehyd in wäbriger oder wäbrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* 123, 3139). — Zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207°.

**4-Oxy-benzylidenmalonsäure-dinitril, 4-Oxy-benzalmonitril**  $C_{10}H_8ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$ . B. Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Malonitril bei Gegenwart von wenig Piperidin in Methanol (CORSON, STROUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828, 2830). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). F: 188,5—189,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, schwerer in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich in  $NaHSO_3$ -Lösung.

**Anisylidenmalonsäure-dinitril**  $C_{11}H_8ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$  (H 521). B. Analog der vorangehenden Verbindung (CORSON, STROUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828, 2830). — F: 114,5° bis 115° (korr.). — Wird durch Natronlauge unter Abspaltung von Anisaldehyd zersetzt (*C.*, *St.*, *Am. Soc.* 50, 2832).

4.  **$\beta$ -Oxy-benzylidenmalonsäure**  $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO_2H)_2$ .

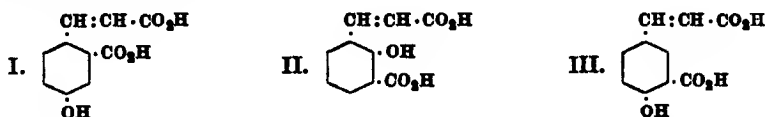
**$\beta$ -Benzoyloxy-benzylidenmalonsäure-diäthylester, Benzoat der Enolforn des Benzoylmalonsäure-diäthylesters, Dibenzoylmalonester**  $C_{21}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_2H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* 60, 2140. —  $D_4^{25}$ : 1,1129.  $n_D^{25}$ : 1,5224;  $n_D^{20}$ : 1,5282;  $D_4^{20}$ : 1,5430.

5. **4-Oxy-zimtsäure-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-carboxy-zimtsäure**  $C_{10}H_8O_5$ , Formel I.

**4-Oxy-2-cyan-zimtsäure**  $C_{10}H_7O_5N = HO \cdot C_6H_4(CN) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 1-Nitroso-2,7-dioxy-naphthalin (E II 8, 343) mit Alkali und p-Toluolsulfochlorid (Chem. Fabr. WYLER-TRÉ MÈRE, D.R.P. 416073; *C.* 1925 II, 1807; *Prät.* 15, 266). — F: 206—210°. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4, $\beta$ -Dioxy-2-carboxy-hydrozimtsäure.



6. *2-Oxy-zimtsäure-carbonsäure-(3)*, *2-Oxy-3-carboxy-zimtsäure*  $C_{10}H_8O_5$ , Formel II. *B.* Aus 3-Formyl-salicylsäure-methylester durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 160° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender Kalilauge (WAYNE, COHEN, *Soc. 121*, 1028). — Strohgelbes Krystallpulver (aus Wasser oder verd. Alkohol). — Färbt sich beim Erhitzen dunkel und geht unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in Cumarin über.



7. *4-Oxy-zimtsäure-carbonsäure-(3)*, *4-Oxy-3-carboxy-zimtsäure*  $C_{10}H_8O_5$ , Formel III. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus 5-Formyl-salicylsäure-methylester (WAYNE, COHEN, *Soc. 121*, 1028). — Strohgelbes Krystallpulver (aus Wasser oder verd. Alkohol).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$ .

1. *2-Oxy-3-phenyl-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1)*,  *$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl-äthylidenmalonsäure*  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CO_2H)_2$ .

*$\beta$ -Äthoxy- $\gamma$ -phenyl-äthylidenmalonsäure-methylester-nitril*,  *$\beta$ -Äthoxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyanocrotonsäure-methylester*  $C_{14}H_{18}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 523). Gibt bei der Umsetzung mit Natrium-cyanessigsäure-äthylester in absol. Alkohol und Zerlegung der entstandenen Additionsverbindung mit verd. Salzsäure  *$\beta$ -Benzyl- $\alpha$ (oder  $\gamma$ )-aminoformyl- $\gamma$ (oder  $\alpha$ )-cyan-glutaconsäure- $\alpha$ -methylester- $\gamma$ -äthylester* (E II 9, 732) (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 319; *C. 1929 I*, 989).

*$\beta$ -Äthoxy- $\gamma$ -phenyl-äthylidenmalonsäure-äthylester-nitril*,  *$\beta$ -Äthoxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyanocrotonsäure-äthylester*  $C_{14}H_{18}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 523). Gibt bei der Umsetzung mit Natrium-cyanessigsäure-methylester in absol. Alkohol und Zerlegung der entstandenen Additionsverbindung mit verd. Salzsäure  *$\beta$ -Benzyl- $\alpha$ (oder  $\gamma$ )-aminoformyl- $\gamma$ (oder  $\alpha$ )-cyan-glutaconsäure- $\alpha$ -methylester- $\gamma$ -äthylester* (E II 9, 732); bei Anwendung von Natrium-cyanessigsäure-äthylester erhält man den entsprechenden Diäthylester (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 319; *C. 1929 I*, 989).

2. *3-Phenyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2)*  $C_{11}H_{10}O_5 =$

$C_6H_5 \cdot HC \begin{matrix} \diagup C(OH) \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Durch Schmelzen von 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2) mit Kaliumhydroxyd (FRIST, CHEN, *B. 59*, 2709). — Glasige Masse, die sich nicht umkrystallisieren läßt. Schmilzt unsharp bei 65°. In allen Lösungsmitteln leicht löslich. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

1-Äthoxy-3-phenyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)  $C_{13}H_{14}O_5 =$

$C_6H_5 \cdot C_2H_5(O \cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-glutarsäure-dimethylester mit alkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (HAERDI, THORPE, *Soc. 127*, 1242). Bildet sich in analoger Weise aus dem Lacton des  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-glutarsäure- $\alpha$ -äthylesters (Syst. Nr. 2619) (H., TH.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 198—199°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Xylol, unlöslich in Chloroform und Petroläther. — Ist gegen kalte alkalische Permanganat-Lösung längere Zeit beständig. —  $Ag_2C_{13}H_{14}O_5$ .

3-Phenyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester  $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot C_2H_5(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .  $K_{P_{12}}$ : 210—215° (FRIST, CHEN, *B. 59*, 2709).

1-Äthoxy-3-phenyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)-dimethylester  $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C_2H_5(O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .  $K_{P_{13}}$ : 175—179° (HAERDI, THORPE, *Soc. 127*, 1243).

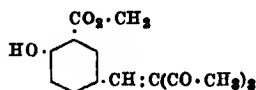
1-Äthoxy-3-phenyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)-diäthylester  $C_{17}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot C_2H_5(O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $K_{P_{14}}$ : 184—190° (HAERDI, THORPE, *Soc. 127*, 1243).

f) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_5$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{10}O_5$ .

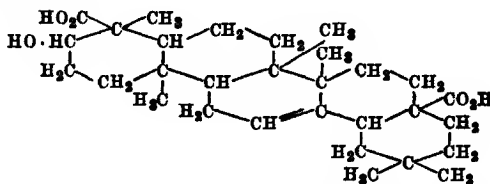
4-[4-Methoxy-phenyl]-butadien-(1,3)-dicarbonsäure-(1,1), 4-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure  $C_{13}H_{10}O_5 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : C(CO_2H)_2$ . B. Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit Äthylidenmalonsäure-diäthylester und wenig konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad und nachfolgenden Verseifen mit verd. Natronlauge (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, Soc. 121, 2828). Durch Erwärmen von 4-Methoxy-zimtaldehyd mit Malonsäure in Eisessig auf 50—60° oder besser in wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 100° (VORLÄNDER, GIESELER, J. pr. [2] 121, 248). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigester), orangefarbene Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt beim Eintauchen in ein vorgewärmtes Bad bei 203° (H., L.), bei langsamem Erhitzen bei 189° (Zers.) (H., L.), bei 182° (Zers.) (V., G.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwerer in Chloroform, schwer in Petroläther (H., L.). — Entfärbt Permanganat in verd. Sodalösung rasch und entwickelt dabei Anisaldehyd-Geruch (H., L.). Gibt beim Erhitzen im Vakuum Kohlendioxyd ab (H., L.). Liefert beim Erhitzen mit wenig Pyridin trans-trans-4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure; beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 130° oder besser mit Chinolin auf 160° entsteht außerdem Allo-4-methoxy-cinnamylidenessigsäure (S. 196) (V., G., J. pr. [2] 121, 248, 252).

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{12}O_5$ .

6-Oxy-3-[β,β-diacetyl-vinyl]-benzoesäure-methylester, 5-[β,β-Diacetyl-vinyl]-salicylsäure-methylester  $C_{14}H_{14}O_5$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 5-Formyl-salicylsäure-methylester mit Acetylaceton in Gegenwart von wenig Piperidin (WAYNE, COHEN, Soc. 121, 1027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

3. Oxy-carbonsäuren  $C_{30}H_{46}O_5$ .

1. **Gypsogeninsäure**, Githagonolsäure  $C_{30}H_{46}O_5$ , s. untenstehende Formel (vgl. a. Nr. 2). Zur Konstitution vgl. Ruzicka, GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21 [1938], 84; RU., VAN DER SLUYS-VEER, JEGGER, *Helv.* 26 [1943], 284 sowie die Angaben zur Konstitution des Hederagenins, S. 305. Identität von Githagonolsäure und Gypsogeninsäure: KON, SOFER, *Helv.* 1940, 618. — E. Beim Erhitzen von Githagenin (= Gypsogenin; Syst. Nr. 1415) mit starker Kalilauge auf 160—170° (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190 [1930], 3, 10; vgl. BRANDL, *Ar. Pth.* 59 [1908], 245). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Methanol oder Alkohol); gibt das Kristallwasser im Vakuum bei 100° nicht ab. F: 364° (W., SCH.); schmilzt oberhalb 380° (korr.) unter Zersetzung (R., G., G.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Methanol, schwer in Petroläther und verd. Alkohol (W., SCH.).



**Acetyl-gypsogeninsäure**, Acetyl-githagonolsäure  $C_{32}H_{48}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{45}(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Gypsogeninsäure mit Acetanhydrid (RUZICKA, GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21 [1938], 87) oder mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190 [1930], 10). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 328° (W., SCH.), 325° (korr.; Zers.) (R., G., G.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in verd. Alkohol und verd. Essigsäure (W., SCH.).

**Gypsogeninsäure-dimethylester**  $C_{32}H_{50}O_6 = HO \cdot C_{29}H_{45}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Gypsogeninsäure und Diazomethan in Äther + Methanol (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190 [1930], 10; Ruzicka, GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21 [1938], 86). — Nadeln (aus verd. Methanol oder Alkohol), Krystalle (aus Methanol). F: 249—250° (korr.) (R., G., G.), 234—235° (W., SCH.).

**Acetylgypsogeninsäure-dimethylester**  $C_{34}H_{52}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{45}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Acetylgypsogeninsäure und Diazomethan in Äther (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190 [1930], 11; Ruzicka, GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21 [1938], 87). — Nadeln (aus verd. Methanol oder verd. Essigsäure); Krystalle (aus Methanol). F: 179—180° (korr.) (R., G., G.), 171° (W., SCH.). Leicht löslich in Eisessig, absol. Methanol und Alkohol (W., SCH.).

2. **Hederagsäure**  $C_{25}H_{46}O_5 = HO \cdot C_{25}H_{45}(CO_2H)_2$ . Diese nur in Form von Derivaten bekannte und später nicht mehr untersuchte Säure sollte mit Gypsogeninsäure (S. 364) identisch sein. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 7 [1933], 12; R. D. HAWORTH, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 84 [1938], 332; RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 301. Über eine ähnliche, wohl unreine Säure aus Hederagenin (Hederagenolsäure) vgl. VAN DER HAAR, *R.* 44, 743, 751, 752; 46, 31.

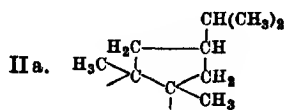
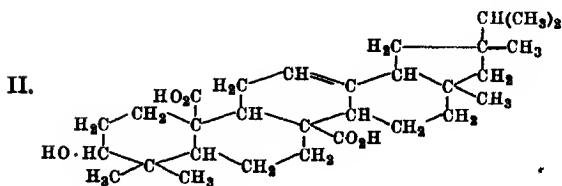
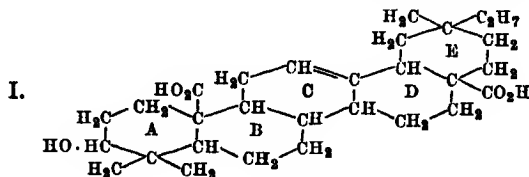
**Hederagsäure-monomethylester**  $C_{21}H_{40}O_5 = HO \cdot C_{20}H_{39}(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$ . B. Die Verbindung mit Hederagenin-methylester (s. u.) entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation von Hederagenin-methylester mit Permanganat in Aceton; man zerlegt die additionelle Verbindung durch Behandlung der Aceton-Lösung mit wenig konz. Salzsäure, wobei Hederagsäure-monomethylester unverändert bleibt (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 635, 637, 638). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Methanol). F: 274—276° (J.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +89,5° (Alkohol;  $c = 1$ ). Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos und zeigt nach Erwärmen orangefarbene Fluoreszenz. — Gibt bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Hedragonsäure-methylester (Syst. Nr. 1297) (J., GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 648). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (J.).

Verbindung mit Hederagenin-methylester  $C_{21}H_{40}O_5 + C_{21}H_{50}O_4$ . B. s. o. — Nadeln mit 2—3  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 252—255° (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 638).  $[\alpha]_D^{25}$ : +84,6° (Alkohol;  $c = 1$ ) (J.). Das Kaliumsalz krystallisiert in Nadeln (J.).

**Hederagsäure-dimethylester**  $C_{23}H_{50}O_5 = HO \cdot C_{22}H_{49}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Hederagsäure-monomethylester und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 639). — Tafeln (aus Alkohol). F: 244—246°.

**Hederagsäure-dimethylester - [2-brom-benzoat]**  $C_{39}H_{58}O_6Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot C_{25}H_{45}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Nadeln und Blättchen (aus Methanol). F: 194—197° (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 639, 640).

3. **Chinovasäure**  $C_{20}H_{40}O_5$ . Die Konstitution ist noch nicht endgültig aufgeklärt; SCHMITT, WIELAND (*A.* 557 [1945/47], 1—14) betrachten Formel I [ $C_3H_7 = CH(CH_3)_2$  oder  $CH_3 \cdot C_4H_5$ ] als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Konstitution; RUZICKA, GROB, ANNER



(*Helv.* 26 [1943], 255—258) stellen Formel II oder IIa zur Diskussion; vgl. ferner W., ERLÉN-BACH, *A.* 453, 83; W., HOSHINO, *A.* 479 [1930], 179; W., UTZINO, *A.* 488 [1931], 242; W., KRAUS, *A.* 497 [1932], 140; W., HARTMANN, DIETRICH, *A.* 522 [1936], 195; RUZICKA, PRELOG, *Helv.* 20 [1937], 1573; RU., GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21 [1938], 84; W., SCHLENK, *A.* 539 [1939], 248; SCHMITT, W., *A.* 542 [1939], 259; RU., ANNER, *Helv.* 26 [1943], 129. Neuere Untersuchungen zum Bau der Ringe A und B: RU., JEGGER, *Helv.* 31 [1948], 90; RU., SZPILFOGEL, JEGGER, *Helv.* 31 [1948], 498.

B. und Darst. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoh. Lösungen von  $\alpha$ -Chinovin oder  $\beta$ -Chinovin (s. 4. Hauptabteilung, Kohlenhydrate) (HLASIWETZ, *A.* 111 [1859], 183; LIEBERMANN, GIESSEL, *B.* 16 [1883], 932; VOTOČEK, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 235; C. 1929 II, 554). Durch Erwärmen von rohem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chinovin mit konz. Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbad (L., G.; vgl. OUDEMANS, *R.* 2 [1883], 163). — Zur Reinigung führt man die Säure durch Behandlung mit Diazomethan in Äther in den Dimethylester (S. 366) über und verseift mit 3 0%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 150° (WIELAND, ERLÉN-BACH, *A.* 453, 90). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther); wird durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung

mit Eisessig bisweilen in Tafeln erhalten. Rhombisch (GRAUICH, A. 111, 184). F: 298° (unter schwacher Zersetzung) (W., E.), 295° (Zers.) (L., G., B. 16, 933).  $[\alpha]_D^{25}$ : +87–88° (ca. 0,5 n-Kalilauge;  $c = \text{ca. } 2,7$ ) (Ov., R. 2, 166). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln außer Pyridin (W., E., A. 453, 91; vgl. HL., A. 111, 184; DE VRIES, J. Pharm. Chim. [3] 37 [1860], 256; L., G.). Leicht löslich in Ammoniak und in Alkali- und Erdalkalihydroxyd-Lösungen; die Lösungen in Alkalien schäumen beim Schütteln und schmecken sehr bitter (HL.; L., G.; W., E.). Fällt beim Ansäuern der alkal. Lösungen gallertartig aus; der Niederschlag ist in Alkohol und Äther erheblich löslich und krystallisiert aus Äther in Nadeln; auch beim Kochen oder längeren Stehen unter der Flüssigkeit erfolgt Krystallisation (HL.; L., G.; W., E.). Die Lösung in Acetanhydrid gibt mit wenig konz. Schwefelsäure eine rote Färbung; die Reaktion ist nicht sehr empfindlich (L., B. 17 [1884], 869; W., E.).

Chinovasäure zerfällt bei ca. 300° und 10–20 mm Druck in Kohlendioxyd und Brenzchinovasäure (S. 197) (LIEBERMANN, GIESEL, B. 16 [1883], 936; L., B. 17 [1884], 869; WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 93). Gibt beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad Novasäure  $C_{30}H_{44}O_4$  (Syst. Nr. 2619) (W., E., A. 453, 100); Novasäure entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte (unter Entwicklung von Kohlenoxyd) neben Chinochromin (s. u.) und Dehydrochinovasäureanhydrid (s. u.) (L., G., B. 16, 937; W., E., A. 453, 95; vgl. OUDEMANS, R. 2 [1883], 170; LIEBERMANN, B. 17 [1884], 871 Anm.). Chinovasäure liefert beim Behandeln mit Eisessig und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad Acetylchinovasäure (s. u.), beim Kochen mit Acetanhydrid „Triacetylchinovasäure“ (S. 367) (W., E., A. 453, 91, 99). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Kühlung entsteht „Tribenzoylchinovasäure“ (S. 367) (W., E., A. 453, 92).

Ammoniumsalz. Krystallinisch. Zerfällt im Vakuum vollständig (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 90).

Chinochromin  $C_{30}H_{42}O_2$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 87; W., HARTMANN, DIETRICH, A. 522 [1936], 199; W., SCHLENK, A. 539 [1939], 242. — B. Beim Eintragen von Chinovasäure in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung, neben anderen Produkten (LIEBERMANN, GIESEL, B. 16 [1883], 938; W., E., A. 453, 95). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), F: ca. 252° (L., G.); farblose Krystalle (aus Aceton), F: 250° (W., E., A. 453, 99). Löst sich fast unzerstört destillieren (L., G.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Chloroform und heißem Eisessig (L., G.). — Wird durch Zink und Salzsäure nach CLEMMENSEN reduziert (W., E.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor einen als Chinoterpen bezeichneten amorphen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff (L., B. 17 [1884], 870). Bleibt bei 6-stdg. Erhitzen mit 3 n-methylalkoholischer Kalilauge auf 180° praktisch unverändert (W., E.). Die mit einem Körnchen festem Eisenchlorid versetzte Lösung in Eisessig färbt sich beim Schütteln mit Luft rot (L., G.). Eine Spur von Kaliumchlorat und Salzsäure ruft in der essigsäuren Lösung eine rote Färbung und intensiv grüne Fluorescenz hervor (L., G.). Die Lösung in Chloroform färbt sich mit geringen Mengen Bromdampf je nach dessen Menge nacheinander rotviolett, braun, grün und wieder braun (L., G.).

Dehydrochinovasäureanhydrid  $C_{30}H_{42}O_4$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Chinovasäure (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 98). — Tafeln (aus Eisessig). F: 306°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Dehydrochinovasäure  $C_{30}H_{44}O_5$  (Nadeln aus Äther), die beim Erhitzen wieder in Dehydrochinovasäureanhydrid übergeht.

Acetylchinovasäure  $C_{33}H_{46}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{43}(CO_2H)_2$ . B. Durch Kochen von „Triacetylchinovasäure“ (S. 367) mit Methanol (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 92). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chinovasäure in Eisessig auf dem Wasserbad (W., E., A. 453, 99). — Nadeln (aus Eisessig). F: 284° (Zers.). Schwer löslich in Methanol. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad Novasäure  $C_{30}H_{44}O_4$  (Syst. Nr. 2619).

Benzoylchinovasäure  $C_{37}H_{50}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{43}(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von „Tribenzoylchinovasäure“ (S. 367) mit feuchtem Pyridin oder mit Methanol (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 93). — Krystalle (aus alkoh. Ammoniak durch Eisessig gefällt). F: 284°.

Chinovasäure-dimethylester  $C_{32}H_{40}O_5 = HO \cdot C_{29}H_{43}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von Chinovasäure mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 89). — Nadeln (aus Petroläther). F: 178° (KREMP, zit. bei W., E., A. 453, 90), 173° bis 174° (W., E.). Löst sich im Vakuum unzerstört destillieren (W., E.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (W., E.). — Wird beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 150° zu Chinovasäure verseift (W., E.).

**Benzoylchinovasäure-dimethylester**  $C_{29}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{23}H_{18}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Chinovasäuredimethylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (WIELAND, HOSHINO, A. 479 [1930], 200; vgl. W., ERLÉNBACH, A. 453, 85). — Stäbchen (aus Aceton, Alkohol oder Essigester). *F.*: 235—236° (W., H.).

**Chinovasäure-diäthylester**  $C_{24}H_{24}O_6 = HO \cdot C_{23}H_{18}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz der Chinovasäure und Äthyljodid (LIEBERMANN, B. 17 [1884], 869). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 127—130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Acetylchinovasäure-bis-essigsäure-anhydrid**, „Triacetylchinovasäure“  $C_{36}H_{52}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{23}H_{18}(CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Chinovasäure mit Acetanhydrid (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 91). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 180°. Unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Methanol Acetylchinovasäure.

**Benzoylchinovasäure-bis-benzoessäure-anhydrid**, „Tribenzoylchinovasäure“  $C_{51}H_{58}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{23}H_{18}(CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Chinovasäure und Benzoylchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Kühlung (WIELAND, ERLÉNBACH, A. 453, 92). — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 234°. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit feuchtem Pyridin oder mit Methanol Benzoylchinovasäure.

### g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$ .

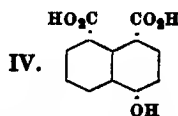
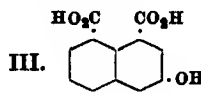
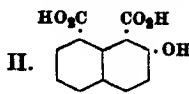
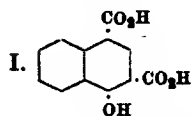
#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_5$ .

1. **4-Oxy-naphthalin-dicarbonssäure-(1.3)**  $C_{11}H_8O_5$ , Formel I. *B.* Neben anderen Verbindungen aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupferpulver in verd. Kalilauge bei 65° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373 736; C. 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 728). Durch Verseifung des Dimethylesters (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373 737; C. 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 729). — Pulver. Zersetzt sich bei ca. 286°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser.

**Dimethylester**  $C_{14}H_{12}O_6 = HO \cdot C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Neben viel 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupferpulver in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unterhalb 50° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 373 737; C. 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 729). — Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: 144°. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge und in verd. Sodalösung. — Kuppelt nicht mit Diazobenzol.

#### 2. 2-Oxy-naphthalin-dicarbonssäure-(1.8), 2-Oxy-naphthalsäure $C_{11}H_8O_5$ , Formel II.

Anhydrid  $C_{12}H_6O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$  s. Syst. Nr. 2535.



3. **3-Oxy-naphthalin-dicarbonssäure-(1.8), 3-Oxy-naphthalsäure**  $C_{11}H_8O_5$ , Formel III. *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2535) entsteht beim Erhitzen von [4-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid oder [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 240° (DZIEWONSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 67, 78; C. 1927 II, 426). — Gibt bei der Destillation mit Calciumhydroxyd  $\beta$ -Naphthol (Dz., GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 218; C. 1926 II, 2816). Das Natriumsalz liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung [4-Benzolazo-3-oxy-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., STOLYHOW, B. 57, 1546). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 446 930; C. 1927 II, 1205; *Frdl.* 15, 505.

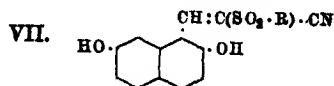
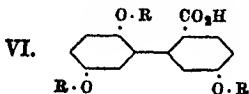
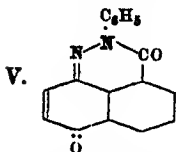
4. **4-Oxy-naphthalin-dicarbonssäure-(1.8), 4-Oxy-naphthalsäure**  $C_{11}H_8O_5$ , Formel IV. Die E I 261 mitgeteilten Angaben von CROMPTON, CYRIAX (C. 1909 I, 1876) und OLIVERI-MANDALÀ (R. A. L. [5] 21 I, 785) beziehen sich nicht auf 4-Oxy-naphthalsäure (vgl. DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 213—215; C. 1926 II, 2816; Dz., ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 65—79; C. 1927 II, 426).

*B.* Das Dikaliumsalz der 4-Oxy-naphthalsäure entsteht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf [4-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2535) in Methanol (DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 225; C. 1926 II, 2817). — Das Natriumsalz liefert mit Benzol-

diazoniumchlorid in wäbr. Lösung die Verbindung der Formel V (Syst. Nr. 3594) (Dz., STOLYHO, *B.* 57, 1545; vgl. Dz., G., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 230; *C.* 1926 II, 2817). — Das Dikaliumsalz  $K_2C_{12}H_8O_5$  ist farblos; Lösungen des Monokaliumsalzes und des Trikaliumsalzes sind gelb (Dz., G., K.).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_5$ .

### 1. 5.2'.5'-Trioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{10}O_5$ , Formel VI (R = H).



5.2'.5'-Trimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(2)  $C_{16}H_{14}O_5$ , Formel VI (R =  $CH_3$ ). *B.* Aus dem Lacton der 2'-Oxy-5.5'-dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2535) durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsgemisches (FIESER, *Am. Soc.* 51, 2486). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 147—148°. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe unter Bildung von 1.4.6-Trimethoxy-fluorenol.

### 2. $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.7-dioxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{12}H_{10}O_5 = (HO)_2C_{10}H_8 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Phenylsulfon- $\beta$ -[2.7-dioxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_{12}O_4NS$ , Formel VII (R =  $C_6H_5$ ). *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1) mit Phenylsulfon-acetonitril in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 185). — Braungüne Prismen (aus Alkohol). F: 246° (Zers.).

$\alpha$ -*p*-Tolylsulfon- $\beta$ -[2.7-dioxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril  $C_{30}H_{18}O_4NS$ , Formel VII (R =  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, GRÜNTAL, *J. pr.* [2] 106, 184). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 288° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad: TR., GR., *J. pr.* [2] 106, 199.

## 3. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_5$ .

### 1. 2.2'. $\alpha$ -Trioxy-diphenyllessigsäure, 2.2'-Dioxy-benzilsäure $C_{14}H_{12}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

2.2'-Dimethoxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch längere Einw. von Kaliumäthylat-Lösung auf 2.2'-Dimethoxy-benzil in Äther unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur (SCHÖNBERG, KELLER, *B.* 56, 1641). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Ligroin und heißem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

2. 2.4'. $\alpha$ -Trioxy-diphenyllessigsäure, 2.4'-Dioxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.4'-Dioxy-benzil mit Natronlauge (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 174). — Sirup. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Acetoxy-2-oxo-3-[4-acetoxy-phenyl]-cumaran (Syst. Nr. 2535).

2.4'-Dimethoxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf 2.4'-Dimethoxy-benzil (ASAHINA, TERASAKA, *C.* 1923 III, 434). Aus 2.4'-Dioxy-benzilsäure und Dimethylsulfat (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 175). — Blättchen. F: 162° (A., T.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure das Lacton der 2.4'-Dioxy-diphenyllessigsäure (Syst. Nr. 2514) (YUKAWA, *C.* 1928 II, 1881).

### 3. 3.3'. $\alpha$ -Trioxy-diphenyllessigsäure, 3.3'-Dioxy-benzilsäure $C_{14}H_{12}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

3.3'-Dimethoxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Analog 2.2'-Dimethoxy-benzilsäure (s. o.) (SCHÖNBERG, KELLER, *B.* 56, 1642). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 105°. Löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser. Die blaßgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen tiefgrün.

4. 4,4'- $\alpha$ -Trioxy-diphenyllessigsäure, 4,4'-Dioxy-benzilsäure  $C_{14}H_{12}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

4,4'-Dimethoxy-benzilsäure, Anisilsäure  $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$  (H 526).

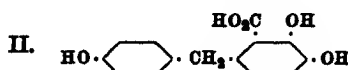
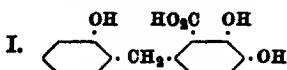
B. Beim Schütteln von Anisil mit Magnesium und Magnesiumjodid in Äther + Benzol unter Luftabschluß, folgenden Einleiten von trockener Luft und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und mit Alkallauge (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2241). — *Darst.* Durch Einw. von alkoh. Natronlauge oder Kaliumäthylat-Lösung auf Anisil in Äther unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur; Ausbeute über 90% (SCHÖNBERG, KELLER, *B.* 56, 1641). — F: 175° (G., VAN N.). — Gibt bei kurzem Erhitzen über freier Flamme eine tief blaugrüne Schmelze, die beim Abkühlen farblos wird und sich in Toluol bei Zimmertemperatur mit gelber, bei 50—80° mit grünlicher, bei Siedetemperatur mit grünlichgelber Farbe löst; beim Abkühlen wird die Lösung wieder gelb (LANGENBECK, *B.* 62, 963). Bei langsamem Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Anisilsäure und Thiophenol in Eisessig bei 40—45° entsteht 4,4'-Dimethoxy- $\alpha$ -phenylmercapto-diphenyllessigsäure (s. u.) (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 588).

4,4'-Diäthoxy-benzilsäure  $C_{16}H_{16}O_6 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CO_2H$  (vgl. E I 262). B. Durch längere Einw. von Kaliumäthylat-Lösung auf 4,4'-Diäthoxy-benzil in Äther bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß (SCHÖNBERG, KELLER, *B.* 56, 1641). — Nadeln (aus Toluol + Ligroin). F: 99°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

4,4'-Dimethoxy- $\alpha$ -phenylmercapto-diphenyllessigsäure, Phenylmercapto-dianisyl-lessigsäure  $C_{22}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(S \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei langsamem Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Anisilsäure und Thiophenol in Eisessig bei 40—45° (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 588). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). Zersetzt sich bei 106—107°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin. Löst sich in viel konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Liefert beim Erhitzen für sich auf 130—140° oder mit Pyridin Phenyl-[4,4'-dimethoxy-benzhydryl]-sulfid. —  $Ba(C_{22}H_{18}O_8)_2$ .

5. 3,4,2'-Trioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[2-oxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{12}O_6$ , Formel I.

2'-Oxy-3,4-dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[2-oxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[2-oxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub und siedender verdünnter Natronlauge (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2293, 2294). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 6,7-Dimethoxy-3-[5-brom-2-oxy-phenyl]-phthalid (JACOBSON, A., *Am. Soc.* 46, 2792). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 138,5—140° (korr.) (J., A.; BR., A.). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Borsaure und Phosphorperoxyd in konz. Schwefelsäure 5-Oxy-1,2-dimethoxy-anthron-(9) (E II 8, 477) (PUNTAMBEKER, A., *Am. Soc.* 49, 488).



6. 3,4,4'-Trioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[4-oxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{12}O_6$ , Formel II.

4'-Oxy-3,4-dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[4-oxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2293, 2294). — Nadeln (aus Toluol). F: 173—174° (korr.).

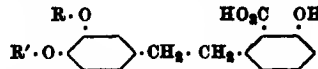
5,6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-benzyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2294). — Ist nicht näher beschrieben.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy- $\alpha$ -[4-oxy-benzyl]-mandelsäure  $C_{15}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy- $\alpha$ -[4-methoxy-benzyl]-mandelsäure  $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von [4-Methoxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-diketon (E II 8, 482) mit verd. Natronlauge (MALKIN, ROBINSON, *Soc.* 127, 377). — Prismen (aus Benzol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

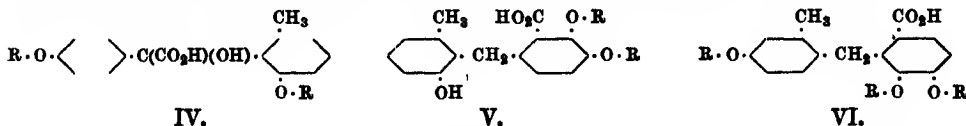
2. **3,3',4'-Trioxy-dibenzyl-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel III (R und R' = H).

**3,3'-Dioxy-4'-methoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2), Desoxyphyllodulcinsäure**  $C_{15}H_{16}O_5$ , Formel III (R = H, R' = CH<sub>3</sub>). B. Durch Reduktion von 8-Oxy-1-oxo-3-[3-oxo-4-methoxy-phenyl]-isochroman (Phyllodulin; Syst. Nr. 2556) mit Natriumamalgam und Salzsäure in siedendem 80%igem Alkohol (ASAHINA, ASANO, B. 62, 175; 64 [1931], 1253). — III. . F: 158°.

**3-Oxy-3',4'-dimethoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2), Desoxyphyllodulcinsäure-monomethyläther**  $C_{17}H_{18}O_5$ , Formel III (R und R' = CH<sub>3</sub>). B. Beim Behandeln von Desoxyphyllodulcinsäure mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (ASAHINA, ASANO, B. 62, 176). Durch Reduktion von Phyllodulin-monomethyläther mit Natriumamalgam in saurer Lösung (A., A., B. 62, 172, 176; 64 [1931], 1253). — Blättchen (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette Färbung. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit alk. Permanganat-Lösung 3,4-Dimethoxy-hydrozimtsäure.

3. **6,4'-α-Trioxy-2-methyl-diphenylessigsäure, 6,4'-Dioxy-2-methyl-benzilsäure**  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel IV (R = H).

**6,4'-Dimethoxy-α-oxy-2-methyl-diphenylessigsäure, 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-benzilsäure**  $C_{17}H_{16}O_5$ , Formel IV (R = CH<sub>3</sub>). B. Beim Erwärmen von 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-benzil mit alkoh. Natronlauge unter Luftabschluß auf 60—70° (ASAHINA, ISHIDATE, J. pharm. Soc. Japan 1925, Nr. 521, S. 4; C. 1926 I, 82). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Spaltet beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure und Essigsäure Methylbromid ab unter Bildung harziger Produkte; bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 143° (Nadeln aus Alkohol).



4. **3,4,6'-Trioxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[6-oxy-2-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel V (R = H).

**6'-Oxy-3,4-dimethoxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[6-oxy-2-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_5$ , Formel V (R = CH<sub>3</sub>). B. Bei der Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[3-brom-6-oxy-2-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2556) oder 6,7-Dimethoxy-3-[3,5-dibrom-6-oxy-2-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, Am. Soc. 47, 2015). In geringer Menge bei der Hydrierung von 6,7-Dimethoxy-3-[3-brom-6-oxy-2-methyl-phenyl]-phthalid bei Gegenwart von Platin-oxyd in Alkohol unter Druck (BRUBAKER, A., Am. Soc. 49, 2295). — Tafeln (aus Toluol). F: 173° bis 175° (korr.) (J., A.), 173,5° (korr.) (BR., A.).

5. **5,6,4'-Trioxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3,4-Dioxy-2-[4-oxy-2-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel VI (R = H).

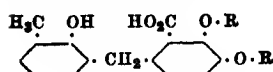
**5,6,4'-Trimethoxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3,4-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_5$ , Formel VI (R = CH<sub>3</sub>). B. Durch Reduktion von 5,6,4'-Trimethoxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) oder von 4,5-Dimethoxy-3-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in nahezu siedendem Eisessig (BISTRZYCKI, KRAUER, Helv. 6, 762). — Prismen (aus wäsr. Alkohol). Erweicht bei raschem Erhitzen bei ca. 130°; F: 136—138°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Aufbewahren oder bei kurzem Erwärmen infolge Umwandlung in 2,5,6-Trimethoxy-4-methyl-anthron-(9) in Grün übergeht (B., KR., Helv. 6, 763). —  $AgC_{15}H_{14}O_5$ . Amorph.

6. **3,4,2'-Trioxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{14}O_5$ , Formel VII (R = H).

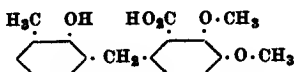
**2'-Oxy-3,4-dimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_5$ , Formel VII (R = CH<sub>3</sub>). B. Aus 6,7-Dimethoxy-3-[5-brom-2-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid bei der Reduktion mit Zinkstaub in 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, Am. Soc. 46, 2792) oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin-oxyd in Alkohol unter Druck (BRUBAKER, A., Am. Soc. 49, 2294). — Tafeln (aus Toluol oder 50%iger Essigsäure). F: 138,5—139,5° (korr.) (BR., A.). Löst sich in kalter 10%iger Sodalösung (J., A.).



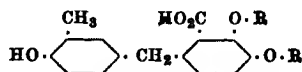
5'-Brom-2'-oxy-3,4-dimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[5-brom-2-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{17}O_6Br$ , Formel VIII. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 5,6-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure in Eisessig (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 2792). — Nadeln (aus Eisessig). F: 190—191°. — Geht beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in 1-Brom-4-oxy-7,8-dimethoxy-3-methyl-anthron-(9) über.



VII.



VIII.



IX.

7. 3,4,4'-Trioxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel IX (R = H).

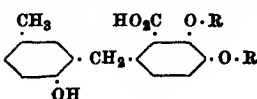
4'-Oxy-3,4-dimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel IX (R =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Bei der Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2015; BRUBAKER, A., *Am. Soc.* 49, 2293). — Tafeln (aus Toluol). F: 140—142° (korr.) (BR., A.).

8. 3,4,6'-Trioxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[6-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel X (R = H).

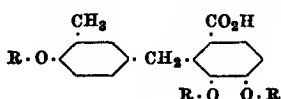
6'-Oxy-3,4-dimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[6-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel X (R =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Bei der Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2015). — Tafeln (aus Toluol). F: 125—126° (korr.).

9. 5,6,4'-Trioxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3,4-Dioxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel XI (R = H).

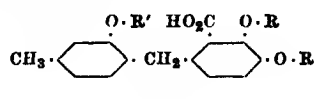
5,6,4'-Trimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3,4-Dimethoxy-2-[4-methoxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{20}O_6$ , Formel XI (R =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Beim Erhitzen von 5,6,4'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und Salzsäure (D: 1,19) in nahezu siedendem Eisessig (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* 6, 756). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 129—130°. In der Siedehitze leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Äther. — Geht beim Aufbewahren mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei Zimmertemperatur in 2,5,6-Trimethoxy-3-methyl-anthron-(9) über. —  $\text{AgC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Flockig, lichtempfindlich.



X.



XI.



XII.

10. 3,4,2'-Trioxy-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel XII (R und R' = H).

2'-Oxy-3,4-dimethoxy-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel XII (R =  $\text{CH}_3$ , R' = H). *B.* Bei der Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[5-brom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2012, 2015). — Sirup. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht näher beschriebenes 4-Oxy-7,8-dimethoxy-2-methyl-anthron-(9)(?) (J., A., *Am. Soc.* 47, 2012, 2016).

3,4,2'-Trimethoxy-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[2-methoxy-4-methyl-benzyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{20}O_6$ , Formel XII (R und R' =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Durch Reduktion von 6,7-Dimethoxy-3-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2293, 2294). — Tafeln (aus Toluol). F: 124,5—126,5° (korr.).

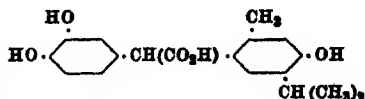
## 5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_6$ .

1-Oxy-1,1-bis-[4-oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(4),  $\delta$ -Oxy- $\delta,\delta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-*n*-valeriansäure, Carbinolform des Phenolglutareins  $C_{17}H_{12}O_6 = (\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Einw. von Sodälösung oder verd. Natronlauge auf Phenolglutarein (Syst. Nr. 2535) oder dessen chinoide Form (Syst. Nr. 2535) (DUTT, *Soc.* 1926, 1136). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220°. — Zersetzt sich in alk. Lösung an der Luft rasch unter Bildung von 4-Oxy-benzoesäure, Phenol und anderen Produkten.

**6. Oxy-carbonsäuren  $C_{13}H_{20}O_5$ .**

1. **1-Oxy-3-methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(4),  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ - $\beta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-*n*-valeriansäure, Carbinolform des Phenol- $\beta$ -methylglutarsäure**  $C_{13}H_{20}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Phenol- $\beta$ -methylglutarsäure (Syst. Nr. 2535) durch Einw. von verd. Natronlauge (DUTT, Soc. 1926, 1136). — Farblose Krystalle. — Sehr unbeständig. Geht rasch wieder in Phenol- $\beta$ -methylglutarsäure über. Die frisch dargestellte Substanz gibt mit verd. Natronlauge eine farblose Lösung, die sich nach wenigen Minuten rot färbt.

2. **4.3'.4'-Trioxy-2-methyl-5-isopropyl-diphenyllessigsäure**  $C_{13}H_{20}O_5$ , siehe nebenstehende Formel.



Nitril  $C_{13}H_{19}O_2N = (HO)_2C_2H_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4(CH_3)$

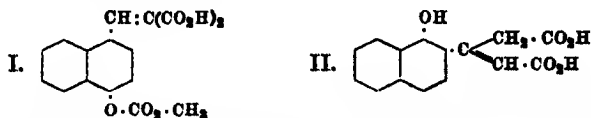
$(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine siedende Lösung von Protocatechualdehyd und Thymol in absol. Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid (BELL, HENRY, Soc. 1928, 2226). — Prismen (aus Chloroform). F: 147—149°.

**h) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-15}O_5$ .****1. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_5$ .**

[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)-methylene]-malonsäure  $C_{14}H_{10}O_7$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 4-Carbomethoxyoxy-naphthaldehyd-(1) mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (LAMPE, FRENKLOWNA, Roczniki Chem. 9, 460; C. 1929 II, 1917). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). F: 195° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 210°  $\beta$ -[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure.

**2. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{12}O_5$ .**

1.  **$\alpha$ -Oxy-diphenylmethan-2. $\alpha$ -dicarbonsäure, Benzhydrol-2. $\alpha$ -dicarbonsäure, Benzilsäure-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$  (H 528). B. Beim Kochen von 3-[ $\alpha$ -Brom-benzyliden]-phthalid mit 20%iger Kalilauge (GABRIEL, KORNFIELD, GRUNERT, B. 57, 304).



2. **2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.3),  $\beta$ -[1-Oxy-naphthyl-(2)]-glutaconsäure**  $C_{14}H_{12}O_5$ , Formel II. B. Aus 7.8-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 2619; vgl. E I 18, 501) beim Kochen mit Natronlauge (DEY, Soc. 107 [1915], 1623). —  $Ag_2C_{14}H_{10}O_5$ .

**3. Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{14}O_5$ .**

1.  **$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -[4-oxy-phenyl]-bernsteinsäure**  $C_{14}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-phenyl]-bernsteinsäure  $C_{17}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des Dinitrils mit verd. Schwefelsäure (BRAND, LOWRE, J. pr. [2] 109, 365). — Nadeln (aus Xylol). F: 221°. — Wird durch konz. Schwefelsäure sulfoniert.

1.  **$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril**  $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Eintragen einer wäbr. Lösung von Kaliumcyanid und Salmiak in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril (BRAND, LOWRE, J. pr. [2] 109, 365). — Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Xylol). F: 193°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.  **$\alpha$ -Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')**  $C_{14}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

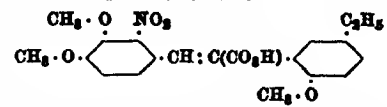
Lacton, Hydrodiphthalylactonsäure  $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_4 \cdot \langle \begin{array}{c} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \rangle \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  und Derivate s. Syst. Nr. 2619.

3. **4-Oxy-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-isobbernsteinsäure**  $C_{18}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

4-Methoxy-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-isobbernsteinsäure  $C_{17}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus 4-Methoxy-benzhydril und Malonsäure auf dem Wasserbad (BAILLON, A. ch. [9] 15, 63). — Nadeln (aus Wasser). Wird beim Trocknen im Vakuum bei 100—105° trübe. F: 178° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200°  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure. —  $Na_2C_{17}H_{16}O_5$ . Mikroskopische Nadeln (aus wädr. Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol. —  $Ag_2C_{17}H_{16}O_5$ . Flocken. —  $MgC_{17}H_{16}O_5$ . —  $CaC_{17}H_{16}O_5$ . Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser. —  $BaC_{17}H_{16}O_5$ . Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser. —  $PbC_{17}H_{16}O_5$ . Fast unlöslich in siedendem Wasser.

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_5$ .

1. **6.3'.4'-Trioxy-3-äthyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 3.4-Dioxy- $\alpha$ -[6-oxy-3-äthyl-phenyl]-zimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_2H_5$ .

2-Nitro-6.3'.4'-trimethoxy-3-äthyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[6-methoxy-3-äthyl-phenyl]-zimtsäure  $C_{20}H_{21}O_7N$ , s. nebenstehende Formel.  B. Durch längeres Erhitzen von 6-methoxy-3-äthyl-phenylessigsäurem Natrium mit 2-Nitro-veratrumaldehyd und Acetanhydrid auf 100°, neben 2-Nitro-3.4-dimethoxy-zimtsäure (GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 931). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in heißem verdünntem Ammoniak. — Ammoniumsalz. Blaugelbe Nadeln.

2. **4'-Oxy-2-methyl-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-isobbernsteinsäure**  $C_{17}H_{16}O_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ HO \cdot C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH(CO_2H)_2$ .

4'-Methoxy-2-methyl-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-isobbernsteinsäure  $C_{18}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus 4'-Methoxy-2-methyl-benzhydril und Malonsäure auf dem Wasserbad (BAILLON, A. ch. [9] 15, 66). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 180—210°  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure. —  $Na_2C_{18}H_{18}O_5$ . Krystalle. —  $Ag_2C_{18}H_{18}O_5$ . Flocken. —  $MgC_{18}H_{18}O_5$ . Nadeln. —  $CaC_{18}H_{18}O_5$ . Krystalle. —  $BaC_{18}H_{18}O_5$ . Krystalle. —  $PbC_{18}H_{18}O_5$ .

3. **4'-Oxy-4-methyl-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-isobbernsteinsäure**  $C_{17}H_{16}O_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ HO \cdot C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH(CO_2H)_2$ .

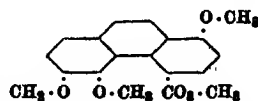
4'-Methoxy-4-methyl-benzhydrilmalonsäure,  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-isobbernsteinsäure  $C_{18}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BAILLON, A. ch. [9] 15, 69). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 195° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 180—210°  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure. —  $Na_2C_{18}H_{18}O_5$ . —  $Ag_2C_{18}H_{18}O_5$ . Pulveriger Niederschlag. —  $MgC_{18}H_{18}O_5$ . Nadeln. —  $CaC_{18}H_{18}O_5$ . —  $BaC_{18}H_{18}O_5$ . Krystallinisch. —  $PbC_{18}H_{18}O_5$ . Flocken. Fast unlöslich in Wasser.

### i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{10}O_5$ .

1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4)-methyl ester  $C_{19}H_{16}O_5$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus der Säure (E I 264) beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 926). — Krystalle (aus Methanol). F: 149—151°.

1.5.6-Trimethoxy-4-cyan-phenanthren  $C_{19}H_{16}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_{19}H_9 \cdot CN$ . B. Beim Kochen von 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-aldehyd-(4)-oxim mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, neben geringen Mengen Dimethoxythebenidin (?) (Syst. Nr. 3142) (GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 927). — Blausbraune Nadeln (aus Methanol). F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol mit blauer Fluorescenz, schwer in Äther. — Wird durch methylalkoholische Kalilauge nicht angegriffen.



**1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4)-hydrazid**  $C_{18}H_{18}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{16}H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen des Methylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GULLAND, VIERDEN, *Soc.* 1928, 926). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 177°.

**1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4)-azid**  $C_{18}H_{18}O_6N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_{16}H_8 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Beim Behandeln des Hydrazids mit Natriumnitrit in Eisessig unter Kühlung (GULLAND, VIERDEN, *Soc.* 1928, 926). — Krystalle. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 65°, explodiert bei schnellem Erhitzen bei 80°.

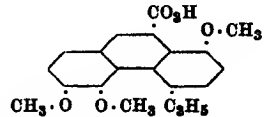
## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_5$ .

**4'-Methoxy- $\alpha$ -cyan-stilben-carbonsäure-(4)-methylester**  $C_{18}H_{16}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von 4'-Methoxy-4- $\alpha$ -dicyan-stilben mit methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 93). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 158°; die Schmelze ist orangefarben.

**4'-Methoxy-4- $\alpha$ -dicyan-stilben**  $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Cyan-benzylcyanid und Anisaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin bei 100—130° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 93). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161—162°. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen unter Sulfurierung mit braunroter Farbe.

## 3. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_5$ .

**3.4.8-Trimethoxy-5-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{20}H_{20}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Amino-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -[ $\beta$ -methoxy-3-äthyl-phenyl]-zimtsäure (Syst. Nr. 1913) in methylalkoholischer Schwefelsäure mit Natriumnitrit-Lösung bei 0° und Zersetzen des Reaktionsprodukts durch Erhitzen oder Zufügen von Kupferpulver (GULLAND, VIERDEN, *Soc.* 1928, 933). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.*: 207°. Schwer löslich in Eisessig. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 230° 1.5.6-Trimethoxy-4-äthyl-phenanthren und das Lacton der 8-Oxy-3,4-dimethoxy-5-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(9) (?) (Syst. Nr. 2537).



## 4. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_5$ .

**5-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1)-dicarbonsäure-(2,3),  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenäthyl]- $\alpha'$ -anisyliden-bernsteinsäure**  $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2$ . *B.* Durch Kondensation von [ $\beta$ -Phenäthyl]-bernsteinsäure-dimethylester mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natrium in Äther unter Kühlung mit Wasser und Verseifung des entstandenen Esters mit siedender Natronlauge (CORDIER, *A. ch.* [10] 15 [1931], 274; vgl. *C.*, *r.* 189, 540). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 170° (Zers.). Unlöslich in Wasser und in kaltem Benzol, sehr leicht löslich in siedendem Benzol und in Äther und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf 150—160° oder bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Acetanhydrid auf 100°  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenäthyl]- $\alpha'$ -anisyliden-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2537). Bei 3-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser bildet sich das Anhydrid der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]- $\alpha$ -[4-methoxy-benzyl]-bernsteinsäure (Syst. Nr. 2557).

## k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_5$ .

1. **2.4'.4''-Trioxy-triphenylessigsäure**  $C_{20}H_{16}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot CO_2H$ .

**2.4'.4''-Trimercapto-triphenylessigsäure**  $C_{20}H_{16}O_5S_3 = (HS \cdot C_6H_4)_3C \cdot CO_2H$  (E I 267). *Der Artikel ist zu streichen.*

2. **4.4'.4''-Trioxy-triphenylessigsäure**  $C_{20}H_{16}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot CO_2H$ .

**4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylacetonitril, Tris-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril**  $C_{23}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN$  (H 533). Zeigt in siedendem absolutem Alkohol und Chloroform normales Mol.-Gew. (LÜRSCHTZ, GIBBS, *B.* 61, 1469).

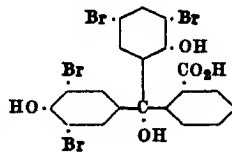
**Tetrakis-[4.4'.4''-trimethoxy-triphenylmethyl]-eisen(II)-cyanid, „Tri-p-anisylmethylferrocyanid“**  $C_{64}H_{52}O_{12}N_6Fe = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C]_4[Fe(CN)_6]$ . *B.* Beim Schütteln einer Lösung von [4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethyl]-perchlorat (E II 6, 1139) in Chloroform mit fein verteiltem Kaliumferrocyanid (LÜRSCHTZ, GIBBS, *B.* 61, 1489). — Gelbliche, etwas Chloroform enthaltende Krystalle; wird bei 120—130° chloroformfrei. *F.*: 230° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Tetralin, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und Acetonitril bei 25°: *L.*, *G.*, *B.* 61, 1474.

3. **2'.4''- $\alpha$ -Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2'.4''-Dioxy-triphenyl-carbinol-carbonsäure-(2), Isophenolphthaleinsäure**  $C_{30}H_{16}O_5 =$   

$$\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$$

Lacton, Isophenolphthalein  $C_{30}H_{14}O_4 =$  
$$\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$$
 s. Syst. Nr. 2539.

**3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-2'.4''- $\alpha$ -trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-2'.4''-dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Tetrabrom-isophenolphthaleinsäure**  $C_{30}H_{12}O_5Br_4$ , s. nebenstehende Formel. —  $\text{Na}_2\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Br}_4$ . B. Beim Kochen von 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-isophenolphthalein mit Natriumäthylat-Lösung und Waschen mit Alkohol und Äther (ORNDORFF, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 2494). Ätherhaltige, farblose Masse. Färbt sich beim Trocknen grün; das getrocknete Produkt nimmt leicht Wasser auf und färbt sich dabei rotbraun.



4. **4'.4''- $\alpha$ -Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dioxy-triphenyl-carbinol-carbonsäure-(2), Phenolphthaleinsäure**  $C_{20}H_{12}O_5 = (\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Trinatriumsalz und das Trikaliumsalz entstehen beim Behandeln von Phenolphthalein mit konz. Natronlauge oder Kalilauge und Eindampfen der Reaktionslösungen im Vakuum (KOBER, MARSHALL, *Am. Soc.* 33, 66, 1780; 34, 1430). — In den ternären Systemen Phenolphthalein- $\text{H}_2\text{O}$ -Natronlauge bzw. -Kalilauge wurden bei 25° als feste Phasen nachgewiesen: Phenolphthalein, Mononatriumsalze mit 4 und 8  $\text{H}_2\text{O}$ , Dinatriumsalze mit 0, 4 und 8  $\text{H}_2\text{O}$ , Trinatriumsalze mit 6, 12, 13, 14  $\text{H}_2\text{O}$  sowie Monokaliumsalze mit 3—5  $\text{H}_2\text{O}$ , Dikaliumsalze mit 8—10  $\text{H}_2\text{O}$  und Trikaliumsalze mit 4—9  $\text{H}_2\text{O}$ ; sämtliche Salze sind farblos (BASSETT, HALTON, *Soc.* 123, 1291; BASS., BAGNALL, *Soc.* 125, 1366). Existenzgebiete in Lösung: THIEL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 472; C. 1927 II, 2669; SCHWARZENBACH, HAGGER, *Helv.* 20 [1937], 1591. —  $\text{NaC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die wäbr. Lösung färbt sich bei Zimmertemperatur langsam rot und scheidet Phenolphthalein ab (K., M., *Am. Soc.* 34, 1432). —  $\text{NaC}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Krystalle (K., M., *Am. Soc.* 34, 1432). —  $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Farblose Rhomboeder. Leichter löslich und weniger beständig als das Trikaliumsalz (K., M., *Am. Soc.* 33, 1782). —  $\text{KC}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (K., M., *Am. Soc.* 34, 1432). Gibt mit Wasser eine rote Lösung und einen Niederschlag von Phenolphthalein; geht beim Erhitzen in ein rotes Produkt über (BASS., BAG.). —  $\text{KC}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Krystalle (K., M., *Am. Soc.* 34, 1432, 1433). —  $\text{K}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Farblose mikroskopische Tafeln. Geht bei vorsichtigem Erhitzen in ein rotes Produkt über (K., M., *Am. Soc.* 33, 1781). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die anfangs farblose wäbrige Lösung färbt sich beim Aufbewahren oder Kochen intensiv rot.

Lacton, Phenolphthalein  $C_{20}H_{14}O_4 = (\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$  s. Syst. Nr. 2539 (vgl. H 18, 143; E I 18, 373).

5.  **$\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-isobernsteinsäure**  $C_{20}H_{16}O_5 = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-isobernsteinsäure**  $C_{21}H_{18}O_5 = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Erhitzen von [4-Methoxy-phenyl]-[ $\alpha$ -naphthyl]-carbinol mit Malonsäure (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 62, 73). — Lösungsmittelhaltige Prismen (aus Äther + Petroläther). Gibt das Lösungsmittel bei 95° ab und schmilzt dann bei 146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen auf 180°  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-propionsäure. —  $\text{Na}_2\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Blättchen. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Flocken. —  $\text{MgC}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Nadeln. —  $\text{CaC}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Mikroskopische Krystalle. —  $\text{BaC}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Krystalle. —  $\text{PbC}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_5$ .

1. **4'.4''-Dioxy-triphenylcarbinol-essigsäure-(2)**  $C_{21}H_{18}O_5 = (\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Lacton, Phenolhomophthalein  $C_{21}H_{16}O_4 = (\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$  s. Syst. Nr. 2539.

2. **4'.4''-Dioxy-2'-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)**  $C_{21}H_{18}O_5 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Lacton, 2'-Methyl-phenolphthalein, Phenol-m-kresol-phthalein  $C_{21}H_{16}O_4 =$   

$$\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$$
 s. Syst. Nr. 2539.

**3. Oxy-carbonsäuren  $C_{22}H_{20}O_5$ .**

1. **4',4''-Dioxy-2',2''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)**  $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Lacton, 2',2''-Dimethyl-phenolphthalein, m-Kresolphthalein  $C_{22}H_{18}O_4 = [CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} CO$  s. Syst. Nr. 2539 (vgl. E I 18, 381).

2. **2',4''-Dioxy-3',3''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)**  $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Lacton der 3.4.5.6-Tetrachlor-2',4''-dioxy-3',3''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Iso-o-kresoltetrachlorphthalein  $C_{22}H_{14}O_4Cl_4 = [CH_2 \cdot C_6H_3(OH)]_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_3Cl_4 \diagup \end{array} CO$  s. Syst. Nr. 2539.

3. **4',4''-Dioxy-3',3''-dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)**  $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Lacton, 3',3''-Dimethyl-phenolphthalein, o-Kresolphthalein  $C_{22}H_{18}O_4 = [CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} CO$  s. Syst. Nr. 2539 (vgl. E I 18, 381).

**4. Oxy-carbonsäuren  $C_{24}H_{24}O_5$ .**

Lacton der 4,4'-Dioxy-2,5,2',5'-tetramethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2''), p-Xylenolphthalein  $C_{24}H_{22}O_4 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} CO$  s. Syst. Nr. 2539.

**5. Oxy-carbonsäuren  $C_{28}H_{22}O_5$ .**

Lacton der 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2''), Thymolphthalein  $C_{28}H_{30}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)]_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} CO$  s. Syst. Nr. 2539 (vgl. E I 18, 381).

**1) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-26}O_5$ .**

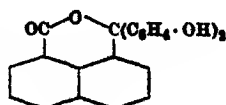
**4-Oxy-5-methyl-triphenylmethan-3.α-dicarbon-säure, 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyleisigsäure**  $C_{22}H_{18}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzil- $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{Cyclohexanring} \\ | \\ CO_2H \end{array} \cdot OH$  Säure mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Gegenwart von Zinn-tetrachlorid in Benzol (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 37). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure oder aus Benzol + Petroläther). *F:* 248° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Gibt bei der Einw. von 93%iger Schwefelsäure 4-Oxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3) (*D.*, Dissert., S. 43). —  $Ag_2C_{22}H_{16}O_5$ . Amorpher Niederschlag (aus Wasser) (*D.*, Dissert., S. 39).

**4-Acetoxy-5-methyl-triphenylmethan-3.α-dicarbon-säure**  $C_{24}H_{20}O_5 = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyl-essigsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 40). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). *F:* 174—175° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

**4-Oxy-5-methyl-triphenylmethan-3.α-dicarbon-säure-dimethylester**  $C_{24}H_{22}O_5 = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf eine Lösung von 4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-triphenyleisigsäure in siedender methylalkoholischer Kalilauge (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 41). — Prismen (aus Methanol). *F:* 83—85°. Leicht löslich in kaltem Aceton und Methanol, in warmem Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

**m) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_5$ .**

Lacton der 8-[4,4'.α-Trioxo-benzhydryl]-naphthoesäure-(1), Phenolnaphthalein  $C_{24}H_{18}O_4$ , s. nebenstehende Formel, s. Syst. Nr. 2542 (vgl. H 18, 156).

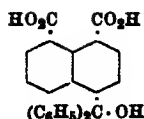


bis 1159]

n) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-32}O_5$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_{22}H_{18}O_4$ .

4-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-naphthalensäure, Diphenyl-[4.5-dicarb-  
oxy-naphthyl-(1)]-carbinol  $C_{22}H_{18}O_4$ , s. nebenstehende Formel. B.  
Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Diphenyl-acenaphthyl-(5)-  
methan mit Dichromat in Eisessig (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 214). — Schmilzt  
bei 209° unter Anhydridbildung. Löslich in Äther und Eisessig.



2. Oxy-carbonsäuren  $C_{26}H_{20}O_4$ .

Lacton der 2'-[4.4'. $\alpha$ -Trioxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2), Phenoldiphenein  
 $C_{26}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix}$  s. Syst. Nr. 2543.

o) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-36}O_5$ .

Lactone der [2-Carboxy-phenyl]-bis-[1 (oder 4)-oxy-naphthyl-(2 oder 1)]-carbinole  
 $\alpha$ -Naphtholphthaleine  $C_{22}H_{18}O_4 = (HO \cdot C_{10}H_7)_2C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix}$  s. Syst. Nr. 2545 (vgl. H 18,  
157; E I 18, 384).

p) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-40}O_5$ .

Lacton der 4'.4''-Dioxy-3'.3'''-dibenzyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), 3'.3'''-Dibenzyl-  
phenolphthalein  $C_{34}H_{26}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)]_2C \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix}$  s. Syst. Nr. 2546.

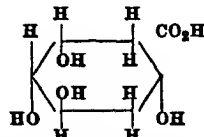
[JACOBSHAGEN]

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_6$ .

Cyclohexantetrol-(1.3.4.5)-carbonsäure-(1), Chinasäure  
 $C_7H_{12}O_6$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>.

Links-drehende Form, l-Chinasäure, (—)-Chinasäure  $C_7H_{12}O_6$   
(H 535; E I 270). Zur Konfiguration vgl. DANGSCHAT, H. O. L. FISCHER,  
*Naturwiss.* 26 [1938], 562; vgl. a. LUTZ, JÜRGENSONS, B. 65 [1932], 789. —  
V. Im Extrakt der Blätter der Bärentraube (*Arotostaphylos Uva-ursi* Spr.)  
(KROEBER, C. 1926 I, 407). In den Nadeln der Zeder (*Cedrus Libani* Barr.)  
und der Lärche (*Larix europaea* DC.) (TANRET, C. r. 172, 234, 236; Bl. [4] 29, 223, 229). —  
Schmilzt im zugeschmolzenen Rohr oder auf dem Maquenneschen Block bei 183—184° (TAN.).  
Temperatur des Keimzahl-Maximums in der unterkühlten Schmelze und Erweichungs-  
temperatur: TAMMANN, Z. anorg. Ch. 181, 413.  $[\alpha]_D^{25}$ : —44,1° (Wasser; c = 12) (PASSERINI,  
G. 55, 727). Optisches Drehungsvermögen in Wasser bei Gegenwart von Acetaldehyd und  
Aceton und in verd. Alkohol bei Gegenwart von Acetessigester und Propionaldehyd: P. Beein-  
flussung des Drehungsvermögens durch Ammoniummolybdat (vgl. H 536; E I 270): TAN.,  
C. r. 172, 235; Bl. [4] 29, 225. Chinasäure löst sich bei 14° in 50 Tln. 95%igem, in 31 Tln.  
90%igem, in 14 Tln. 80%igem und in 6,6 Tln. 60%igem Alkohol (TAN.). Diffusion durch  
Kolloidmembranen: COLLANDER, C. 1926 II, 720.



Chinasäure gibt beim Schütteln mit 1% Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid enthaltendem  
Aceton 4.5-Isopropyliden-chinid (Syst. Nr. 2965) (H. O. L. FISCHER, B. 54, 780; F., TAUBE,  
B. 60, 487; F., DANGSCHAT, B. 65 [1932], 1011; vgl. a. JOSEPHSON, B. 60, 2272). — Bei der Einw.  
von Pilzen (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Citromyces glaber* und *Penicillium glaucum*) auf  
Salze der Chinasäure entsteht Oxalsäure, anscheinend unter intermediärer Bildung von Proto-

<sup>1)</sup> Bezifferung der von Chinasäure abgeleiteten Namen s. E I 270.

catechusäure und Bronzocatechin (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* 129, 470; 142, 197, 199; 145, 443; 159, 408); bei Pilzwachstum auf freier Chinasäure wurde keine Oxalsäure gefunden (BUTK., *Bio. Z.* 145, 452, 459). Zersetzung von Calciumchinat durch *Aspergillus fumaricus*: SCHREYER, *Bio. Z.* 202, 144. Bei der Vergärung freier Chinasäure durch *Aspergillus niger* unter Luftabschluß (vgl. a. H 536, 537) entstehen Alkohol und eine Hexose (Glucose?) (KOSZYTSCHEW, *H.* 111, 242). Wachstum von Bakterien auf chinasaurem Natrium: BUTK., *Bio. Z.* 159, 408. Verwendung von Chinasäure zur Unterscheidung von Bakterien der Coli- und Aerogenes-Gruppe: BUTCHER, *C.* 1926 I, 2949. — Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 5. Reaktionen zum Nachweis von Chinasäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STUFFMANN, *Ar.* 1927, 297.

**Salze.** Über Molybdänsäurechininate vgl. a. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 338. —  $(NH_4)[MoO_3(C_7H_9O_5)] + \frac{1}{2}H_2O$ . Mikrokrystallines Pulver. Wird über Schwefelsäure wasserfrei (TANRET, *C. r.* 178, 43; *Bl.* [4] 29, 807).  $[\alpha]_D^{20}$ : —22,5° (10%ige Salpetersäure; c = 3). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Alkalilauge und in überschüssiger Chinasäure. —  $UO_2(C_7H_9O_5)_2 + aq$  (vgl. E I 271). Gelbbraune krystalline Krusten. F: 100—105° (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 267). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (M.). Zersetzt sich bei Belichtung in wäBr. Lösung (COURETOIS, *Bl.* [4] 83, 1781). —  $K_2[Fe(C_7H_9O_5)_2] + 12H_2O$ . Blau-grüne Krystalle (WEINLAND, FRIEDE, *Ar.* 1928, 360, 366). Regulär hexakistetraedrisch (BAIER, *Ar.* 1928, 359). Leicht löslich in Wasser mit brauner Farbe, unlöslich in Alkohol. —  $Rb_2[Fe(C_7H_9O_5)_2] + 12H_2O$ . Grüne Krystalle (W., *Ar.* 1928, 360, 366). Regulär hexakistetraedrisch (B., *Ar.* 1928, 359). Leicht löslich in Wasser mit brauner Farbe, unlöslich in Alkohol.

**Tetraacetyl-l-chinasäure**  $C_{15}H_{20}O_{10} =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  (H 537). Zur Darstellung aus Chinasäure und Acetanhydrid (H 537) vgl. H. O. L. FISCHER, *B.* 54, 777. — Krystalle mit  $1(C_2H_5)_2O$  (aus Äther + Petroläther).

**1-Benzoyl-l-chinasäure**  $C_{14}H_{16}O_7 = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von 4.5-Isopropyliden-1-benzoyl-chinid (Syst. Nr. 2965) mit 4n-Salzsäure in Aceton auf 55° (JOSEPHSON, *B.* 61, 913). — Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). F: 188° (korr.).  $[\alpha]_{D,20}^{25}$ : —3,9° (95%iger Alkohol; c = 7,2). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Bei der Einw. von 1,5% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton entsteht 4.5-Isopropyliden-1-benzoyl-chinid.

**1-Cinnamoyl-l-chinasäure**  $C_{16}H_{18}O_7 = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B. Neben 1-Cinnamoyl-chinid beim Erwärmen von 4.5-Isopropyliden-1-cinnamoyl-chinid (Syst. Nr. 2965) mit 4n-Salzsäure in Aceton auf 55° (JOSEPHSON, *B.* 61, 915). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 188° (korr.).  $[\alpha]_{D,20}^{25}$ : +5,9° (95%iger Alkohol; c = 4). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr schwer in Wasser.

**1-[4-Oxy-benzoyl]-l-chinasäure**  $C_{14}H_{16}O_8 = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von 4.5-Isopropyliden-1-[4-oxy-benzoyl]-chinid mit 4n-Salzsäure in Aceton auf 65° (JOSEPHSON, *A.* 467, 292). — Pulver (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt bei etwa 108—112°.  $[\alpha]_{D,20}^{25}$ : —9,4° (Wasser; c = 4). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und heißem Essigester, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Aufbewahren mit 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton 4.5-Isopropyliden-1-[4-oxy-benzoyl]-chinid.

**1-Anisoyl-l-chinasäure**  $C_{16}H_{18}O_8 = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. In geringer Menge beim Behandeln von 1-Anisoyl-chinid (Syst. Nr. 2549) mit Natronlauge in wäBr. Aceton (KABER, LINK, *Helv.* 10, 797). — Nadeln. F: 193°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +1,7° (Aceton; p = 3). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. — Liefert bei Einw. von Alkalilauge Chinasäure und Anissäure. Gibt mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton bei Zimmertemperatur 4.5-Isopropyliden-1-anisoyl-chinid (Syst. Nr. 2965).

**3-[3.4-Dioxy-cinnamoyl]-l-chinasäure, Chlorogensäure**  $C_{16}H_{18}O_8 =$   
 $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$  (E I 271). Nimmt in neutralem Medium Sauerstoff auf unter Bildung eines grünen, wieder zu Chlorogensäure reduzierbaren Produkts („grünes Atmungspigment“); in alkal. Medium und bei Gegenwart von Enzymen entsteht unter Aufnahme von mehr Sauerstoff ein braunes Pigment, das nicht wieder reduzier-

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. H. O. L. FISCHER, DANGSCHAT, *B.* 65 [1932], 1013 Anm. 16.



bar ist (OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] 16, 537; *C.* 1925 II, 728; *Bio. Z.* 124, 91; 182, 162—174). Oxydation von Aminosäuren und Abbau von Eiweiß in Gegenwart von Chlorogensäure: O., *Izv. ross. Akad.* [6] 16, 525; *C.* 1925 II, 727; *Bio. Z.* 124, 92, 93; 182, 158—173.

**Tetramethyl-1-chinasäure-methylester**  $C_{12}H_{22}O_6 =$

$CH_3 \cdot O \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix} C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei längerem Erhitzen von Chinasäure mit Methyljodid und Silberoxyd (HERZIG, ORTONY, *Ar.* 258, 91). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). Rhombisch (MARCHET bei H., O.). F: 56—58°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —18,5° (Benzol;  $c = 5-10$ ). — Zersetzt sich zum Teil bei der Destillation.

**Tetraacetyl-1-chinasäure-chlorid**  $C_{15}H_{19}O_7Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4 C_6H_7 \cdot COCl$ . B. Aus Tetraacetyl-1-chinasäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (H. O. L. FISCHER, *B.* 54, 777). — Prismen (aus Chloroform + Äther + Petroläther). Beginnt bei 104° zu sintern und ist bei 122° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol, schwer in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren im Exsikkator. Gibt beim Lösen in warmem Methanol nicht näher beschriebenen Tetraacetyl-1-chinasäure-methylester.

**1-Chinasäure-amid**  $C_7H_{13}O_5N = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} C(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 538). F: 141°

bis 142° (KARRE, WIDMER, RISO, *Helv.* 8, 201). — Liefert mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff „Diaceton-chinasäure-amid“ (Formel I; Syst. Nr. 4475) (K., W., R., *Helv.* 8, 201; vgl. H. O. L. FISCHER, DANGSCHAT, *B.* 65 [1932], 1010).

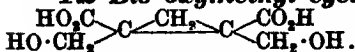
**Tetramethyl-1-chinasäure-amid**  $C_{11}H_{21}O_5N = (CH_3 \cdot O)_4 C_6H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Tetramethyl-1-chinasäure-methylester und bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak (KARRE, WIDMER, RISO, *Helv.* 8, 200). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit Brom und Alkali Hydrochinon-monomethyläther und -dimethyläther.

**Tetraacetyl-1-chinasäure-azid**  $C_{15}H_{19}O_7N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4 C_6H_7 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus Tetraacetyl-1-chinasäure-chlorid und Natriumazid in wäßr. Aceton bei 0° (H. O. L. FISCHER, *B.* 54, 778). — Krystalle (aus Methanol bei —15°). Zersetzt sich bei 93—95° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Methanol, Alkohol und Essigester, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Beim Erhitzen in Toluol erhält man O.N.-Diacetyl-[4-amino-phenol].

## b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_6$ .

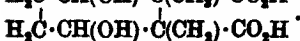
**1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(1.2)**  $C_7H_{10}O_6 =$



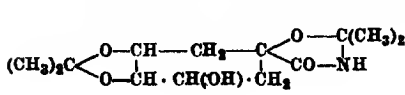
Monolacton  $C_7H_8O_5$  s. Syst. Nr. 2624.

### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_6$ .

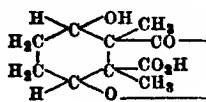
**1. 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(3.6)-dicarbonssäure-(1.2)**  $C_{10}H_{16}O_6 =$



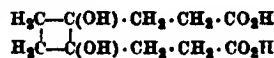
Monolacton, Isocantharolsäure  $C_{10}H_{14}O_5$ , Formel II, s. Syst. Nr. 2624.



I.



II.



III.

**2. Cyclobutandiol-(1.2)-di- $[\beta$ -propionsäure)-(1.2), Tetrahydroanemoninsäure**  $C_{10}H_{16}O_6$ , Formel III. B. Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln des Dilactons (Tetrahydroanemonin; Syst. Nr. 2761) mit Natriumäthylat-Lösung (ARABINA, FUJITA, *Acta phytotech.* 1, 35; *C.* 1922 III, 712). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° Pseudotetrahydroanemoninsäure (Syst. Nr. 2895) und liefert beim Ansäuern wieder Tetrahydroanemonin zurück. Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat erhält man Anemonolsäure (E II 3, 506). — Natriumsalz  $Na_2C_{10}H_{14}O_6$ . Stark hygrokopisch. Verflüssigt sich an der Luft und erstarrt dann krystallinisch mit  $2H_2O$ . — Kupfersalz. Grün. — Silbersalz. Färbt sich schnell schwarz. — Bariumsals. Amorph; hygrokopisch.

3. Oxy-carbonsäuren  $C_{11}H_{18}O_6$ .

$\alpha, \alpha'$ -Dioxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)  $C_{11}H_{18}O_6 =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(OH) \cdot CO_2H]_2$ . B. Das Silbersalz entsteht beim Behandeln des Mono-  
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(OH) \cdot CO_2H]_2$  lactons (Syst. Nr. 2624) mit Silbernitrat in überschüssiger Natronlauge (BAKER, INGOLD, *Soc.*  
 123, 132). — Die freie Säure scheint nicht beständig zu sein. —  $Ag_2C_{11}H_{18}O_6$ .

c) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**Tetraoxy-tetrahydro-abietinsäure**, „Tetraoxyabietinsäure“  $C_{20}H_{34}O_6$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. die bei Abietinsäure (E II 9, 425) zitierte Literatur.

$\alpha$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure. Zur Auffassung, daß die  $\alpha$ -Säure kein primäres Oxydationsprodukt der Abietinsäure ist, vgl. a. BAETON, *Quart. Reviews* 3 [1949], 39. — B. Beim Erwärmen von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (s. u.) mit verd. Schwefelsäure in Aceton (RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 569, 578; 23 [1940], 333; vgl. LEVY, *B.* 42 [1909], 4305; 59, 1305; 61, 618, 622). — Krystalle (aus Aceton, Essigester oder verd. Alkohol). F: 243° bis 245° (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1923, 197; *C.* 1923 II, 2555), 248—250° (korr.) (RU., *St., Helv.* 21, 578), 251—252° (L., *B.* 59, 1310). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol, Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther (L., *B.* 42, 4307).  $[\alpha]_D^{25} = -42,6^\circ$  (Alkohol; c = 0.4) (L., *B.* 61, 618);  $[\alpha]_{173,0}^{25} = -43,7^\circ$ ;  $[\alpha]_{144,0}^{25} = -51,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{135,5}^{25} = -81^\circ$  (ROUIN). Drehungen verschiedener Präparate in Methanol: RU., *St., Helv.* 23, 339. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe (RU., *St., Helv.* 23, 337). — Liefert bei wiederholter Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,18—1,40) 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) (E II 9, 706) (L., *B.* 62, 2504). — Silbersalz  $AgC_{20}H_{34}O_6 + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich (L., *B.* 42, 4307). — Bariumsalz  $Ba(C_{20}H_{34}O_6)_2 + 4 H_2O$ . Krystallinisch (L., *B.* 42, 4307).

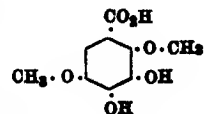
$\beta$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure. B. Bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen von  $\gamma$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure mit wäbr. Aceton (RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 23 [1940], 334, 338; *St., Roczniki Chem.* 19, 167; *C.* 1939 I, 4773). — Prismen (aus wäbr. Aceton). Erweicht bei 127° und schmilzt erst bei 151°.  $[\alpha]_D = -67,7^\circ$  (Methanol; p = 2,5) (RU., *St., Helv.* 23, 339; *St.*). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure keine Chlortrioxyabietinsäure (RU., *St., Helv.* 23, 335). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Aceton entsteht  $\alpha$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (RU., *St., Helv.* 23, 334, 338).

$\gamma$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure. B. Durch Oxydation von Abietinsäure mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° (RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 575; 23 [1940], 334, 337), neben einer Keto-trioxy-abietinsäure  $C_{20}H_{34}O_6$  (F: 209—210° bzw. 204—205°) und anderen Verbindungen (RU., *St., Helv.* 21, 581; 23, 335, 24, 495; vgl. LEVY, *B.* 59, 1305; 61, 622). — Prismen (aus Methanol). Schmilzt unscharf zwischen 130° und 150° (RU., *St., Helv.* 23, 337).  $[\alpha]_D = -29,5^\circ$  (Methanol; p = 2) (RU., *St., Helv.* 23, 337). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe (RU., *St., Helv.* 23, 337). — Lagert sich bei mehrwöchigem Aufbewahren in Methanol oder wäbr. Aceton in  $\beta$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure um (RU., *St., Helv.* 23, 334, 337). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Aceton entsteht  $\alpha$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (RU., *St., Helv.* 21, 578; 23, 333, 334). Liefert beim Behandeln mit warmer verdünnter Salzsäure in Aceton Chlortrioxyabietinsäure  $C_{20}H_{34}O_6Cl$  [F: 148° bis 149° (Zers.; korr.);  $[\alpha]_D = -44,9^\circ$  (Aceton; c = 2)] und  $\alpha$ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (RU., *St., Helv.* 21, 576; 23, 333, 339).

d) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-8}O_6$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_7H_{10}O_6$ .

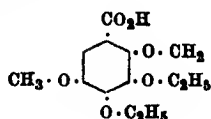
3.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzoesäure  $C_7H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel (H 541). B. Beim Erwärmen von Apioisäure (Syst. Nr. 2890) mit 2 Mol Resorcin und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WASSSELY, DEMMER, *B.* 61, 1283). — Krystalle (aus Petroläther). F: 146—147°.

2.3.4.5-Tetramethoxy-benzoesäure  $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2H$  (H 541). B. Beim Behandeln einer Lösung von 3.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzoesäure in Methanol mit überschüssigem Diazomethan in Äther, anfangs bei Zimmertemperatur, dann in der Wärme, und nachfolgenden Kochen mit überschüssiger 1 n-Natronlauge (WASSSELY,



DEMME, B. 61, 1283). Durch Oxydation von 2.3.4.5-Tetramethoxy-zimtsäure mit Permanganat-Lösung bei 50—60° (W., D.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87,5°.

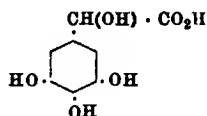
2.5-Dimethoxy-3.4-diäthoxy-benzoesäure  $C_{12}H_{16}O_6$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Aufbewahren einer Lösung von 3.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzoesäure in Alkohol mit Äther. Diazoäthan-Lösung und nachfolgenden Kochen mit überschüssiger 1n-Natronlauge (WESSELY, DEMME, B. 61, 1283). Durch Oxydation von 2.5-Dimethoxy-3.4-diäthoxy-zimtsäure mit verd. Permanganat-Lösung (W., D.). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 83°.



## 2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_6O_6$ .

1. 3.4.5- $\alpha$ -Tetraoxy-phenyllessigsäure, 3.4.5-Trioxy-mandelsäure  $C_8H_8O_6$ , s. nebenstehende Formel.

Nitril, Gallusaldehyd-cyanhydrin  $C_8H_7O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Aus Gallusaldehyd und Blausäure in Alkohol bei Gegenwart einer Spur Kaliumcyanid-Lösung (ROSENMUND, PFANKUCH, B. 55, 2371). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 150—160°. Riecht nicht nach Blausäure.



Tetraacetat des Gallusaldehyd-cyanhydrins  $C_{16}H_{12}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Aus Gallusaldehyd-cyanhydrin und überschüssigem Acetanhydrid in Pyridin (ROSENMUND, PFANKUCH, B. 55, 2371). — Krystalle (aus Äther). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. Cyclohexadien-(2.6)-diol-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dioxy-4.5-dihydro-phthalsäure  $C_6H_6O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot C(CH) : C \cdot CO_2H \\ H_2C \cdot C(OH) : C \cdot CO_2H \end{matrix}$  ist desmotrop mit Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2), Syst. Nr. 1353 a.

3.6-Diacetoxy-cyclohexadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester, Diacetat der Enolform des Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylesters  $C_{14}H_{16}O_8 = H_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

B. Aus Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

3.6-Dimethoxy-1.2-dicyan-cyclohexadien-(2.6), Dimethyläther der Enolform des 1.2-Dicyan-cyclohexandions-(3.6)  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot C(O \cdot CH_3) : C \cdot CN \\ H_2C \cdot C(O \cdot CH_3) : C \cdot CN \end{matrix}$ .

B. Aus 1.2-Dicyan-cyclohexandion-(3.6) und Diazomethan in Äther unter Kühlung mit Kältemischung, zuletzt bei 0° (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclohexandion-(1.4), mit Kalilauge 2.5-Dimethoxy-benzoesäure und geringere Mengen Bernsteinsäure.

3.6-Diacetoxy-1.2-dicyan-cyclohexadien-(2.6), Diacetat der Enolform des 1.2-Dicyan-cyclohexandions-(3.6)  $C_{12}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C \cdot CN \\ H_2C \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C \cdot CN \end{matrix}$ .

B. Aus 1.2-Dicyan-cyclohexandion-(3.6) und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1115). — Krystalle (aus Benzol). F: 162° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

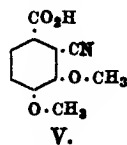
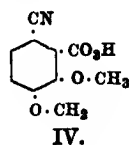
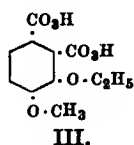
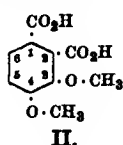
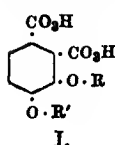
## e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$ .

1. 3.4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4-Dioxy-phthalsäure, Norhemipinsäure  $C_8H_6O_6$ , Formel I auf S. 382 (R und R' = H).

3-Oxy-4-methoxy-phthalsäure, Norhemipinsäure-4-methyläther  $C_9H_8O_6$ , Formel I auf S. 382 (R = H, R' = CH<sub>3</sub>) (H 543; E I 274). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170° Isovanillinsäure (SPÄTH, BURGER, B. 59, 1494).

**3.4-Dimethoxy-phthalsäure, Hemipinsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , Formel II (H 543; E I 274). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Hemipinsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — B. Zur Darstellung aus Opiansäure durch Oxydation mit Bleidioxid und Schwefelsäure (H 543) vgl. EDWARDS, PERKIN, STROYLE, *Soc.* 127, 197. Entsteht auch bei der Oxydation von Opiansäure mit 1%iger Permanganat-Lösung und Alkali (RODIONOW, KANEWSKAJA, KUPINSKAJA, *B.* 62, 2564). Durch Erhitzen von Opiansäure mit etwa 30%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (vgl. a. H 543) (R., KA., KV.). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: STEINER, *Bl. Soc. Chim. biol.* 6, 247; *C.* 1924 II, 1559. — Mikrochemischer Nachweis: BEERENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 396.



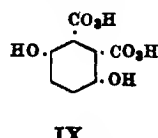
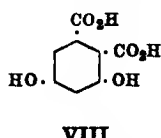
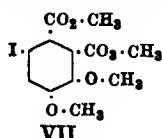
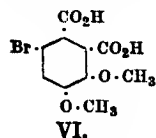
**4-Methoxy-3-äthoxy-phthalsäure**  $C_{11}H_{12}O_6$ , Formel III. B. Bei der Oxydation von Tetrahydroberrubin-äthyläther (Syst. Nr. 4441) oder von Tetrahydropalmatrubin-äthyläther (Syst. Nr. 3176) mit Kaliumpermanganat erst in saurer, dann in alkalischer Lösung; Isolierung über das N-Äthylimid (N-Äthyl-4-methoxy-3-äthoxy-phthalimid; Syst. Nr. 3241) (SPÄTH, BURGESS, *B.* 59, 1492, 1495). Beim Erwärmen von 4-Methoxy-3-äthoxy-phthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2553) mit Wasser (Sp., B., *B.* 59, 1494). — Schmilzt bei 175° unter Übergang in das Anhydrid.

**3.4-Dimethoxy-phthalsäure-1-nitril, Hemipinsäure-1-nitril, 5.6-Dimethoxy-2-cyan-benzoesäure**  $C_{10}H_8O_6N$ , Formel IV (H 548). B. Beim Behandeln von Anhydroopiansäureoxim (Syst. Nr. 4300; H 27, 300) mit warmer wässriger Kalilauge (BRADY, Mitarb., *Soc.* 1928, 536).

**3.4-Dimethoxy-phthalsäure-2-nitril, Hemipinsäure-2-nitril, 2-Cyan-veratrumsäure**  $C_{10}H_8O_6N$ , Formel V (H 548). Zur Darstellung aus diazotierter 2-Amino-veratrumsäure durch Behandlung mit Kupfer(I)-cyanid (vgl. H 543 im Artikel Hemipinsäure) vgl. CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 221; *C.* 1929 II, 876. — F: 208—209°. Schwer löslich in Äther und Chloroform.

**6-Brom-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Brom-hemipinsäure**  $C_{10}H_8O_6Br$ , Formel VI. B. Das saure Ammoniumsalz entsteht aus Anhydrobromopiansäureoxim (Syst. Nr. 4300; H 27, 300) durch längeres Kochen mit Wasser (FALTIS, ZWERINA, *B.* 62, 1036). — Leicht löslich in Wasser. — Geht beim Eindampfen in schwach saurer Lösung in 6-Brom-hemipinsäure-anhydrid über.

**Dimethylester**  $C_{12}H_{12}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 6-Brom-hemipinsäure-anhydrid durch Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge (FALTIS, ZWERINA, *B.* 62, 1037) oder durch Lösen in Methanol und folgendes Behandeln mit Diazomethan in Äther (FALTIS, KLOBBER, *M.* 53/54, 631). — Krystalle. F: 56—57° (F., Zw.). Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (F., Zw.). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Lauge 6-Brom-hemipinsäure-anhydrid zurück (F., Zw.). Gibt beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des 3-Oxy-benzoesäure-methylesters in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat anfangs auf 160—180°, zuletzt auf 240° 4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonsäure-(2.3.3')-trimethylester (S. 406) (F., Zw.); reagiert analog mit 4-Oxy-benzoesäure-methylester (F., Zw.; F., KL., *M.* 53/54, 636).



**6-Jod-3.4-dimethoxy-phthalsäure-dimethylester, 6-Jod-hemipinsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{10}O_6I$ , Formel VII. B. Analog der vorangehenden Verbindung (FALTIS, KLOBBER, *M.* 53/54, 630). — Öl, das nach monatelangem Aufbewahren Krystalle vom Schmelzpunkt 62° abscheidet. — Beim Erhitzen mit den Alkalisalzen des 4-Oxy-benzoesäure-methylesters in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat auf 120—180° entsteht nur Anissäure-methylester.

**2. 3.5-Dioxy-benzol-dicarbon säure-(1.2), 3.5-Dioxy-phthalsäure**  $C_8H_6O_6$ , Formel VIII.

**3.5-Dimethoxy-phthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 550). Zur Bildung aus 4.6-Dimethoxy-phthalid nach FRITSCH (*A.* 296, 357) vgl. GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2453.

**3. 3,6-Dioxy-benzol-dicarbonssäure-(1,2), 3,6-Dioxy-phthalsäure**  $C_8H_6O_6$ , Formel IX (H 551; E I 275). Grünliche Krystalle (aus Wasser). F: 223° (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoc.* 1 [1922], 60). Löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

**3,6-Dimethoxy-phthalsäure**  $C_{12}H_{10}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 551). B. Durch Verseifung des Dimethylesters mit alkoh. Kalilauge (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1113). — Farblos.

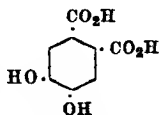
**3,6-Dioxy-phthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Bei längerem Kochen von 3,6-Dioxy-phthalsäure mit absol. Methanol und konz. Schwefelsäure (HELPERICH, B. 54, 157). — Nadeln (aus Wasser). F: 141—142° (korr.). Löslich in Äther mit bläulicher Fluoreszenz, in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine tiefblaue Färbung. — Wird durch Natriumamalgam und Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung zu Cyclohexandion-(3,6)-dicarbonssäure-(1,2)-dimethylester reduziert. — Natriumsalz. Gelber amorpher Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Zerfließt an der Luft.

**3,6-Dimethoxy-phthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Methylieren von 3,6-Dioxy-phthalsäure oder ihres Dimethylesters mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder des Dimethylesters mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (HELPERICH, B. 54, 158; H., BODENBENDER, B. 56, 1113). — Prismen (aus Methanol). F: 102—103° (korr.).

**3,6-Dioxy-phthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen von 3,6-Dioxy-phthalsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (HELPERICH, B. 54, 158). — F: 89°.

**3,6-Dioxy-phthalsäure-dinitril**, **2,3-Dicyan-hydrochinon**  $C_8H_4O_2N_2 = (HO)_2C_6H_2(CN)_2$  (H 551). Zur Darstellung aus Chincn, Kaliumcyanid und Schwefelsäure (H 551) vgl. HELPERICH, B. 54, 156; H., BODENBENDER, B. 56, 1113. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in stark gekühlter Kalilauge 1,2-Dicyan-cyclohexandion-(3,6) (H., B.). — Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 650.

**4. 4,5-Dioxy-benzol-dicarbonssäure-(1,2), 4,5-Dioxy-phthalsäure, Normetahemipinsäure**  $C_8H_6O_6$ , s. nebenstehende Formel (H 552; E I 276). B. Aus Metahemipinsäure (s. u.) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (vgl. a. H 552) (SPÄTH, EPSTEIN, B. 61, 339) oder, neben anderen Produkten, bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (FALTIS, FRAUENDORFER, B. 68 [1930], 810). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Sintert bei 183—185° unter Bildung des Anhydrids (Syst. Nr. 2553) (SP., E.).



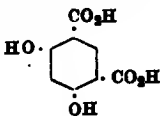
**4-Oxy-5-methoxy-phthalsäure, Normetahemipinsäure-monomethyläther**  $C_9H_8O_6 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Metahemipinsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (SPÄTH, DUSCHINSKY, B. 58, 1945; FALTIS, FRAUENDORFER, B. 68 [1930], 810). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nach SPÄTH, DUSCHINSKY bei ca. 203° (vgl. a. KING, Soc. 1939, 1163), nach FALTIS, FRAUENDORFER bei 219° unter Übergang in das bei fast gleicher Temperatur schmelzende Anhydrid (Syst. Nr. 2553). 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen bei 100° 20 g, bei Zimmertemperatur 1,3 g (FA., FB.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (FA., FR.).

**4,5-Dimethoxy-phthalsäure, Metahemipinsäure, m-Hemipinsäure**  $C_{10}H_{10}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$  (H 552; E I 276). B. Aus 4,5-Dimethoxy-phthalonsäure beim Erhitzen auf 200—210° oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad (FARGHER, PERKIN, Soc. 119, 1737; vgl. a. KURODA, P., Soc. 123, 2100). Aus Metamekonin (Syst. Nr. 2531; E I 18, 345) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (PERKIN, Soc. 81 [1902], 1028; EDWARDS, P., STOYLE, Soc. 127, 199). — Nadeln. F: 202—204° (Zers.) (FAB., P.), 206° (Zers.) (KING, Soc. 1939, 1163). Krystallisiert mitunter in wasserfreien Prismen (vgl. H 552), die bei raschem Erhitzen bei 189—190° (Zers.) schmelzen (FAB., P., Soc. 119, 1735 Anm.). Gibt mit Eisenchlorid eine orangefarbene Färbung (FALTIS, FRAUENDORFER, B. 68 [1930], 812). — Liefert bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Normetahemipinsäure, deren Monomethyläther und wenig Isovanillinsäure (FAL., FR.; SPÄTH, DUSCHINSKY, B. 58, 1945). Überführung in Metahemipinsäure-äthylimid (Syst. Nr. 3241): STAUB, *Helv.* 10, 836. — Calciumsalz. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (FAB., P.).

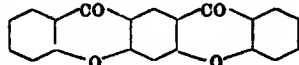
**4-Methoxy-5-äthoxy-phthalsäure, Normetahemipinsäure-methyläther-äthyläther**  $C_{11}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methylbenzoesäure mit Permanganat in Sodälösung (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, *Ar.* 1925, 605). — Beim Kochen von Normetahemipinsäure-monomethyläther mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung und anschließenden Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (SPÄTH, DUSCHINSKY, B. 58, 1945). — Krystalle. F: 184—185° (bei langsamem Erhitzen) (v. BR., SA.), 184° (Zers.) (SP., D.). — Gibt beim Eindampfen mit Äthylamin und anschließenden Sublimieren unter vermindertem Druck bei 220° das Äthylimid (Syst. Nr. 3241) (SP., D., B. 58, 1946; SP., BURGER, B. 59, 1494; v. BR., SA.). — Bariumsalz. Schwer löslich (v. BR., SA.).

**4.5-Diäthoxy-phthalsäure, Normetahemipinsäure-diäthyläther**  $C_{12}H_{16}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Normetahemipinsäure mit Diazöthan in Äther und folgenden Kochen mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SRÄTH, ERSTEIN, *B.* 61, 340). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 165—166° unter Übergang in das Anhydrid.

**5. 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonssäure-(1.3), 4.6-Dioxy-isophthalsäure, Resorcin-dicarbonssäure-(4.6),  $\alpha$ -Resodicarbonssäure**  $C_6H_4O_6$ , s. nebenstehende Formel (H 553; E I 276). Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Wasser 8%, mit Anilin 100% Kohlendioxyd ab (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 144). Liefert bei der Einw. von heißer Salpetersäure (D: 1,4), rauchender Salpetersäure oder konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure Styphninsäure (H., M., *M.* 46, 155). Gibt in siedendem Eisessig beim Behandeln mit Chlor Chlor- $\alpha$ -resodicarbonssäure (s. u.), mit überschüssigem Brom Brom- $\alpha$ -resodicarbonssäure (s. u.) und geringe Mengen Dibrom- $\alpha$ -resodicarbonssäure (s. u.) (H., M., *M.* 46, 149, 154.) Beim Schütteln mit der berechneten Menge Dimethylsulfat in 40%iger Natronlauge entsteht 4-Oxy-6-methoxy-isophthalsäure-dimethylester (s. u.) (H., M., *M.* 46, 155).

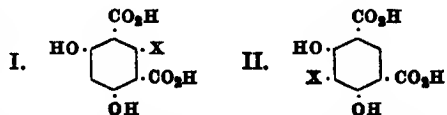


**4.6-Diphenoxy-isophthalsäure**  $C_{20}H_{14}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen einer Schmelze von Phenol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver mit 4.6-Dibrom-isophthalsäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 349). — Krystalle (aus Alkohol). F: 256—258°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Thionylchlorid erhält man 12.14-Dioxo-5.7-dioxa-5.14.7.12-tetrahydro-pentacen (s. nebenstehende Formel); beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht hauptsächlich 12.14-Dioxo-5.7-dioxa-5.14.7.12-tetrahydro-pentacen-sulfonsäure-(x) (Syst. Nr. 2906).



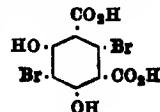
**4-Oxy-6-methoxy-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Schütteln von  $\alpha$ -Resodicarbonssäure mit Dimethylsulfat in 40%iger Natronlauge (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 155). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, kaltem Äther und kaltem Benzol. Unverändert löslich in siedender konzentrierter Salpetersäure. Die Lösung in verd. Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung.

**2 (oder 5)-Chlor-4.6-dioxy-isophthalsäure, Chlor- $\alpha$ -resodicarbonssäure**  $C_6H_3O_6Cl$ , Formel I oder II (X = Cl). *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von  $\alpha$ -Resodicarbonssäure in Eisessig (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 154). — Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). F: 297° (Zers.). Unlöslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Anilin 86% Kohlendioxyd ab (H., M., *M.* 46, 148). —  $Ag_2C_6H_3O_6Cl + 7H_2O$ . —  $BaC_6H_3O_6Cl + 7H_2O$ . Krystalle. Gibt das Krystallwasser erst bei höherer Temperatur ab.

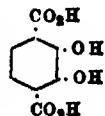


**2 (oder 5)-Brom-4.6-dioxy-isophthalsäure, Brom- $\alpha$ -resodicarbonssäure**  $C_6H_3O_6Br$ , Formel I oder II (X = Br). *B.* Neben geringen Mengen Dibrom- $\alpha$ -resodicarbonssäure (s. u.) bei der Einw. von überschüssigem Brom auf  $\alpha$ -Resodicarbonssäure in heißem Eisessig (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 149). — Nadeln mit 1½ H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). F: 303°. Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Wasser 28%, mit Anilin 96% Kohlendioxyd ab (H., M., *M.* 46, 147). —  $Ag_2C_6H_3O_6Br$ . —  $BaC_6H_3O_6Br + aq$ . Gelbliche Nadeln. Gibt das Krystallwasser erst oberhalb 130° ab. —  $Ba_3(C_6H_3O_6Br)_2 + 10H_2O (?)$ . Krystalle. Ist bei 160° wasserfrei.

**2.5-Dibrom-4.6-dioxy-isophthalsäure, Dibrom- $\alpha$ -resodicarbonssäure**  $C_6H_2O_6Br_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Wasser) (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 150). Wurde nicht rein erhalten.



**6. 2.3-Dioxy-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2.3-Dioxy-terephthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonssäure-(3.6)**  $C_6H_4O_6$ , s. nebenstehende Formel (H 554; E I 276). F: 295° (Zers.) (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3 [1925], 271). — Läßt sich mit Brom in heißem Eisessig nicht bromieren (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* 46, 152). Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Anilin 84% Kohlendioxyd ab (H., M., *M.* 46, 144). —  $BaC_6H_4O_6$ .

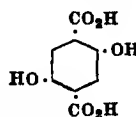


**2.3-Dimethoxy-terephthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Aus Brenzcatechindiallyläther durch Erhitzen auf 180—190°, Kochen mit Methyljodid in Natriummethylatlösung und Oxydieren mit wäbr. Permanganat-Lösung (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 270; C. 1926 I, 3144). Durch Methylierung des Natriumsalzes des 2.3-Dioxy-terephthalsäure-diäthylesters mit überschüssigem Methyljodid im Rohr bei 110—125° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3 [1925], 272). — Nadeln (aus Wasser). F: 214—215°.

**2.3-Dioxy-terephthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (H 554). — Natriumsalz. Hellgelbe Krystalle (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3 [1925], 272).

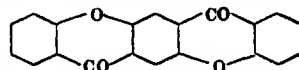
**2.3-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 554). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. F: 247—250° (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3 [1925], 272). Schwer löslich in Wasser, Aceton und Pyridin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

**7. 2.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-terephthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)**  $C_6H_4O_4$ , s. nebenstehende Formel bzw. desmotrope Formen (H 554; E I 276). Liefert mit Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur Tetrabromchinon (HEMMELMAYR, MEYER, M. 46, 152). Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Anilin 14% Kohlendioxyd ab (H., M., M. 46, 144).

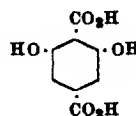


**2.5-Diphenoxy-terephthalsäure**  $C_{20}H_{14}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von 2.5-Dibrom-terephthalsäure mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in Phenol und etwas Kupferpulver (ECKERT, SEIDEL, J. pr. [2] 102, 359). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 314°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**2.5-Diphenoxy-terephthalsäure-dichlorid**  $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot O)_2C_6H_2(COCl)_2$ . B. Aus 2.5-Diphenoxy-terephthalsäure beim Kochen mit Thionylchlorid oder besser mit Phosphorpentachlorid in Xylol (ECKERT, SEIDEL, J. pr. [2] 102, 360). — Liefert bei Einw. von Aluminiumchlorid 7.14-Dioxo-5.12-dioxa-5.14.7.12-tetrahydro-pentacen (s. nebenstehende Formel).



**8. 2.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.6-Dioxy-terephthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(2.5), β-Resodicarbonsäure**  $C_6H_4O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 550; E I 277). B. Durch Erwärmen von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit Kaliumdicarbonat (vgl. a. E I 277) und Glycerin anfangs auf dem Wasserbad, später unter Durchleiten von Kohlendioxyd im Phenolbad (BRUNNER, M. 50, 219). — Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (HEMMELMAYR, MEYER, M. 46, 145, 146). — Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Wasser 4%, mit Anilin 48% Kohlendioxyd ab (H., M., M. 46, 144). Gibt mit überschüssigem Brom in Äther oder besser in Eisessig Dibrom-β-resodicarbonsäure (S. 386) (H., M.). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 2-Oxy-6-acetoxy-terephthalsäure und 2.6-Diacetoxy-terephthalsäure (BR., M. 50, 221). —  $NH_4C_6H_4O_4 + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser) (BR., M. 50, 219).



**2.6-Dimethoxy-terephthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von 2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure mit alkal. Permanganat-Lösung (WEDRICK, FLEISCHER, B. 57, 1122). Durch Kochen des Dimethylesters (s. u.) mit konzentrierter wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BRUNNER, M. 50, 224). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 295° (W., FL.), 285° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (BR.). Sublimiert rasch (BR.). Löslich in Äther und Wasser (BR.).

**2-Oxy-6-acetoxy-terephthalsäure**  $C_{10}H_8O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ . B. Neben 2.6-Diacetoxy-terephthalsäure bei der Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 2.6-Dioxy-terephthalsäure bei Zimmertemperatur (BRUNNER, M. 50, 221). — Zersetzt sich bei 250—280°. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

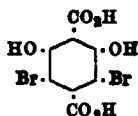
**2.6-Diacetoxy-terephthalsäure**  $C_{12}H_{10}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle. F: 198° (unkorr.; Zers.) (BRUNNER, M. 50, 222). Schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid erst beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren eine rötliche Färbung und braune Trübung.

**2.6-Dioxy-terephthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (BRUNNER, M. 50, 220). — Prismen (aus Methanol). F: 151,5—152°.

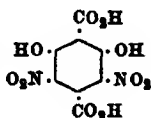
**2.6-Dimethoxy-terephthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Schütteln von 2.6-Dioxy-terephthalsäure mit der berechneten Menge Dimethylsulfat in 40%iger Natronlauge (HEMMELMAYR, MEYER, M. 46, 156). Beim Erwärmen von 1 Mol 2.6-Di-

oxy-terephthalsäure-dimethylester mit 2,5 Mol Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (BAUMNER, M. 50, 223). — Prismen (aus verd. Methanol oder Alkohol). F: 122° (H., M.), 121,5° bis 122° (Br.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (H., M.). Löst sich in rauchender Salpetersäure und krystallisiert beim Verdunsten derselben unverändert wieder aus (H., M.).

3.5 - Dibrom - 2.6 - dioxy - terephthalsäure, Dibrom -  $\beta$  - resodicarbonsäure  $C_8H_4O_6Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 2.6-Dioxy-terephthalsäure in Äther oder besser in Eisessig (HEMMELMAYER, MEYER, M. 46, 151). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 245°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, heißem Äther, heißem Benzol und kaltem Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — Wird bei 1-stdg. Kochen mit Wasser nicht angegriffen; spaltet bei 1-stdg. Kochen mit Anilin 18,5% Kohlendioxyd ab. —  $Ag_2C_8H_4O_6Br_2 + 2H_2O$ . Wird bei 103° wasserfrei. Schwer löslich. —  $BaC_8H_4O_6Br_2 + 2(?)H_2O$ . Wird bei 150° wasserfrei.



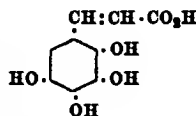
3.5 - Dinitro - 2.6 - dioxy - terephthalsäure, Dinitro -  $\beta$  - resodicarbonsäure  $C_8H_4O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure auf  $\beta$ -Resodicarbonsäure (HEMMELMAYER, MEYER, M. 46, 155). — Nicht rein erhalten. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 207°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.



## 2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$ .

1. 2.3.4.5-Tetraoxy-zimtsäure  $C_8H_6O_6$ , s. nebenstehende Formel.

2.3.4.5-Tetramethoxy-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus 6.7.8-Trimethoxy-cumarin (Syst. Nr. 2553) durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung unter Druck auf 100°, Fortsetzen des Erhitzens nach Zusatz von Methyljodid und Verseifen des erhaltenen Methyl-esters durch siedende verdünnte Natronlauge (WESSELY, DEMMER, B. 61, 1281). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat bei 50—60° 2.3.4.5-Tetramethoxy-benzoesäure.

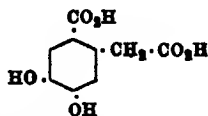


2.5-Dimethoxy-3.4-diäthoxy-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Methylester (s. u.) durch Verseifen mit siedender verdünnter Natronlauge (WESSELY, DEMMER, B. 61, 1282). — Liefert beim Behandeln mit verd. Permanganat-Lösung 2.5-Dimethoxy-3.4-diäthoxy-benzoesäure.

2.5-Dimethoxy-3.4-diäthoxy-zimtsäure-methylester  $C_{14}H_{22}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei aufeinanderfolgendem Erhitzen von 6-Methoxy-7.8-diäthoxy-cumarin mit Natriummethylat-Lösung und mit Methyljodid auf 100° (WESSELY, DEMMER, B. 61, 1282). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt unscharf zwischen 62° und 74°.

## 2. 4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylacessigsäure, 4.5-Dioxy-homophthalsäure $C_8H_6O_6$ , s. nebenstehende Formel.

4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacessigsäure, 4.5-Dimethoxy-homophthalsäure  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 558; E I 277). B. Durch Kochen von 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacetonitril mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure (HAWORTH, PINK, Soc. 127, 1370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224° (H., P.). — Liefert beim Erhitzen mit Homopiperonylamin auf 180° [4.5-Dimethoxy-homophthalsäure]-homopiperonylimid (Syst. Nr. 3241) (H., PINK; H., PERKIN, PINK, Soc. 127, 1720).



4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacetamid, 4.5-Dimethoxy-homophthalsäure-2-amid  $C_{13}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacetonitril in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (HAWORTH, PINK, Soc. 127, 1370). — Prismen (aus Alkohol). F: 204° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacetonitril, 4.5-Dimethoxy-homophthalsäure-2-nitril  $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (HAWORTH, PINK, Soc. 127, 1370) oder durch Erwärmen mit Benzolulfochlorid in 8%iger Natronlauge auf 80° (EDWARDS, Soc. 1926, 817). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—167° (E.), 164—165° (Zers.) (H., P.). Schwer löslich in Äther und heißem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure (H., P.). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylacetamid (HAWORTH, PINK, Soc. 127, 1370).



3. **3,4-Dioxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 5,6-Dioxy-homophthalsäure**  $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

6-Brom-3,4-dimethoxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 3-Brom-5,6-dimethoxy-homophthalsäure  $C_{11}H_{10}O_6Br$ , s. nebenstehende Formel.

B. Aus dem Anhydrid (Syst. Nr. 2553) durch Hydrolyse mit 8%iger Natronlauge (HAWORTH, KOEFFEL, PERKIN, *Soc.* 1927, 551). — Prismen. F: 166—167°. Leicht löslich in Wasser und Äther, schwer in Benzol.

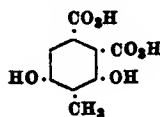
Nitril  $C_{11}H_{10}O_4NBr = (CH_2 \cdot O)_2C_6HBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von 4-Brom-6,7-dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) mit p-Toluolsulfochlorid in verd. Natronlauge auf 80° (HAWORTH, KOEFFEL, PERKIN, *Soc.* 1927, 551). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 98—100°. — Gibt beim Erhitzen mit 8%iger Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid 3-Brom-5,6-dimethoxy-homophthalsäureanhydrid (Syst. Nr. 2553).

4. **6-α-Dioxy-3-carboxy-phenyllessigsäure, 6-Oxy-3-carboxy-mandelsäure**  $C_9H_8O_6$ , s. nebenstehende Formel.

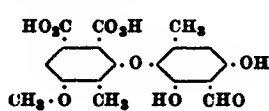
6-Äthoxy-3-carboxy-mandelsäure  $C_{11}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 2,4-Bis-trichlormethyl-1,3-benzdioxin-carbonsäure-(6) (Syst. Nr. 2850) mit alkoh. Kalilauge (CHATTAWAY, CALVEY, *Soc.* 1927, 690). — Wurde nicht rein erhalten. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 4-Oxy-3-formyl-benzoesäure.

5. **3,5-Dioxy-4-methyl-benzol-dicarbonssäure-(1,2), 3,5-Dioxy-4-methyl-phthalsäure**  $C_9H_8O_6$ , Formel I.

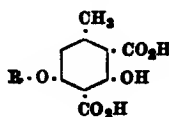
5-Methoxy-3-[4,6-dioxy-2-methyl-5-formyl-phenoxy]-4-methyl-phthalsäure, 4,6'-Dioxy-5-methoxy-6,2'-dimethyl-5'-formyl-diphenyläther-dicarbonssäure-(2,3), Parinsäure  $C_{18}H_{16}O_6$ , Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, HAYASHI, *B.* 66 [1933], 1024; 70 [1937], 810. — B. Aus Psoromsäure (Syst. Nr. 2903) beim Stehenlassen mit überschüssiger Kalilauge (HESS, *J. pr.* [2] 78 [1906], 172). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: ca. 230° (Zers.) (H.), ca. 235° (Zers.) (A., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform, ziemlich leicht in Essigsäure (H.). Löst sich in Kalilauge oder Barytwasser mit gelber Farbe (H.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk-Lösung gelb (H.). — Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Parillinsäure (S. 277) und Kohlendioxyd (H.; vgl. A., H.).



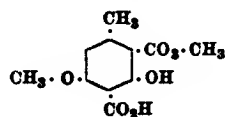
I.



II.



III.



IV.

6. **3,5-Dioxy-1-methyl-benzol-dicarbonssäure-(2,4), 2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure**  $C_9H_8O_6$ , Formel III (R = H).

2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure, Monomethyläther-oroindicarbonssäure  $C_{10}H_{10}O_6$ , Formel III (R = CH<sub>3</sub>). Zur Konstitution vgl. ASAHINA, SIMOSATO, *B.* 71 [1938], 2561. — B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Thamnolsäure (Syst. Nr. 1454) in 4%iger Kaliumdicarbonat-Lösung mit 10%iger Natriumsulfit-Lösung (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1206). — Nadeln (aus Äther). F: 210° (Zers.) (A., S., B. 71, 2568). Leicht löslich in Alkohol, farblos löslich in Alkalilauge und Sodalösung (A., I.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot bis braunrot gefärbt (A., I.). — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Orcinmonomethyläther (A., I.).

2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-3-methylester  $C_{11}H_{12}O_6$ , Formel IV. B. Entstand einmal in geringer Menge durch Oxydation des beim Erwärmen von Cetrarsäure (Syst. Nr. 2904) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung erhaltenen Gemisches von Cetrarsäure-dimethyläther-methylester und 4,6,5'-Trimethoxy-2,3'-dimethyl-5-äthoxymethyl-6'-formyl-diphenyläther-dicarbonssäure-(3,2')-dimethylester mit Kaliumpermanganat in trockenem Aceton (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 946; vgl. ASAHINA, ASANO, *B.* 66 [1933], 894). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (Ko., Kr.)<sup>1)</sup>. — Löst sich in Sodalösung

<sup>1)</sup> Nach FUJII, OSUMI (*J. pharm. Soc. Japan* 57 [1937], 139; *Chem. Abstr.* 33 [1939], 3371) und nach ASAHINA, AOKI, FURUKAWA (*B.* 74 [1941], 827) schmilzt der isomere 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-1-methylester bei 168°.

unter Kohlendioxyd-Entwicklung (Ko., Kr.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum oder unter Atmosphärendruck Sparassol (S. 273) (Ko., Kr.). Gibt mit Diazomethan in Äther bei Zimmertemperatur 2,6-Dimethoxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester (s. u.) (Ko., Kr.).

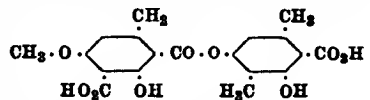
**2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester**, Orcindicarbonsäure-dimethylester  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Neben 3,5-Dioxy-2,4-dicarbomethoxy-phenyllessigsäuremethylester beim Eintragen von 1 Atom Natrium in eine Mischung von 1 Mol Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-dimethylester und 1 Mol Acetessigester anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei 120—145° (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 937, 949). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 107—108°. Löst sich in Sodälösung. — Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge und nachfolgenden Vakuumdestillation Orcin.

**2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2 \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Neben 2,6-Dimethoxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester bei der Einw. von Diazomethan auf 2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester in absol. Äther (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 950). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Löslich in Sodälösung.

**2,6-Dimethoxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-3-methylester oder 2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester oder beim Behandeln des letztgenannten Esters mit Dimethylsulfat (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 947). — Tafeln (aus Petroläther). F: 56—57°. — Ist im Vakuum unzer setzt destillierbar.

**2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog 2,6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 53/54, 948). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 52—53°. Löst sich in Sodälösung. — Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgenden Vakuumdestillation Orcin.

**2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-3-[3-oxo-2,5-dimethyl-4-carboxy-phenylester]**, Squamatsäure  $C_{18}H_{18}O_8$ , s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, YANAGITA, *B.* 66 [1933], 36; A., TANASE, *B.* 70 [1937], 62. — *V.* In der Flechte

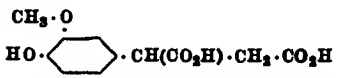


*Cladonia squamosa* Hoffm. und verschiedenen anderen *Cladonia*-Arten (HESSE, *J. pr.* [2] 62 [1900], 450; 68 [1901], 536; 70 [1904], 449, 452; 88 [1911], 64; 92 [1915], 455; ZOFF, *Ber. dtsch. bot. Ges.* 26 [1908], 67, 92, 94, 95; C. 1908 I, 2182; A. 324 [1902], 72; 327 [1903], 337; 336 [1904], 67; 346 [1906], 103; 352 [1907], 34, 40, 41; A., YAN., *B.* 66 [1933], 36). — *Durst.* Durch Auskochen der Flechten mit Äther (HE., *J. pr.* [2] 62, 450; Z., Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 260) oder besser mit Aceton (Z., *A.* 352, 34; *Ber. dtsch. bot. Ges.* 26, 95). — Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 228° (Zers.) (ASAHINA, YASUE, *B.* 70 [1937], 1496; vgl. Z., *A.* 324, 73; 336, 67; 352, 34; HE., *J. pr.* [2] 62, 451). Sehr schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Eisessig (HE., *J. pr.* [2] 62, 451). Etwas leichter löslich in siedendem Aceton als in siedendem Eisessig (Z., *A.* 352, 40). Die farblose Lösung in Alkalien oder Ammoniak färbt sich bei längerem Stehenlassen rot (HE., *J. pr.* [2] 62, 451; 70, 449; Z., *A.* 324, 73; 352, 40). Die beim Kochen mit verd. Kalilauge erhaltene rote bis rotbraune Lösung zeigt nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grüne Fluorescenz (Z., *A.* 324, 74; 352, 40). Konz. Schwefelsäure löst fast farblos; die Lösung färbt sich beim Erwärmen unter Zusatz eines Tropfens Wasser olivgrün (ASAHINA, HIRAIWA, *B.* 68, 1709; vgl. a. Z., *A.* 324, 74; vgl. dagegen HE., *J. pr.* [2] 62, 451). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine purpurrote bis rotviolette Färbung (HE., *J. pr.* [2] 62, 451; Z., *A.* 324, 73; A., YAN., *B.* 66, 37; A., HI., *B.* 68, 1709). — Wird beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure zersetzt (HE., *J. pr.* [2] 62, 451). — Bariumsalz. Niederschlag (HE., *J. pr.* [2] 70, 450).

### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6$ .

1. **1-[3,4-Dioxy-phenyl]-äthan-dicarbonsäure-(1,2)**, **3,4-Dioxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

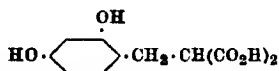
**4-Oxy-3-methoxy-phenylbernsteinsäure**, Vanillylbernsteinsäure  $C_{11}H_{12}O_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-3-methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester mit Natriumcyanid-Lösung auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (BAKER, LAFWORTH, *Soc.* 127, 564). — Krystalle (aus Äther). F: 175—176°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — Gibt mit verd. Natronlauge oder Sodälösung eine zuerst farblose, dann gelbe und schließlich rote Lösung; die Farbe verschwindet beim Ansäuern der Lösung. Die wäsr. Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün, bei Anwendung von mehr Eisenchlorid



geht die blaugrüne Farbe rasch in Braun über. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2553).

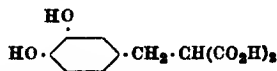
**3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-phenylbernsteinsäure**  $C_{14}H_{16}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-phenylbernsteinsäure und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 565). — Krystalle (aus Essigester). *F*: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Wasser. Die Lösung in verd. Natronlauge ist farblos, solange keine Verseifung stattfindet.

**2. 2-[2.4-Dioxy-phenyl]-äthan-dicarbonensäure-(1.1), 2.4-Dioxy-benzylmalonsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel.



**2.4-Dioxy-benzylcyanessigsäure,  $\beta$ -[2.4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 2.4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure**  $C_{10}H_8O_4N = (HO)_2C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2337). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. *F*: 135—140° (Zers.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

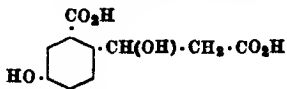
**3. 2-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthan-dicarbonensäure-(1.1), 3.4-Dioxy-benzylmalonsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel.



**3.4-Dimethoxy-benzylcyanessigsäure,  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 3.4-Dimethoxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure**  $C_{12}H_{12}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 127, 1433). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 139°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure-nitril.

**3-Methoxy-4-benzyloxy-benzylcyanessigsäure,  $\beta$ -[3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-propionsäure, 3-Methoxy-4-benzyloxy- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure**  $C_{18}H_{18}O_4N = (CH_3 \cdot O)(C_6H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 3-Methoxy-4-benzyloxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 158; *C.* 1928 I, 1027). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 125° bis 126,5°. — Liefert beim Erhitzen in Pyridin auf 130—140° 3-Methoxy-4-benzyloxy-hydrozimtsäure-nitril.

**4.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-2-carboxy-phenyl]-propionsäure, 4, $\beta$ -Dioxy-2-carboxy-hydrozimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-2-cyan-zimtsäure mit verd. Salzsäure (Chem. Fabr. WEILER-TRE MEEB, D.R.P. 416073; *C.* 1925 II, 1807; *Frdl.* 15, 266). — Krystalle. *F*: 220—222°.

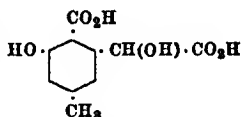


**5.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[2-carboxy-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (*H* 560). — „Bismutyl-phenylglycerin-o-carbonsaures Natrium“  $Na_2(BiO)C_{10}H_8O_6$ . Flocken (MASCHEMANN, *Ar.* 1925, 725). Gibt in wäBr. Lösung mit Ammoniumsulfid sofort Wismut-sulfid.

**6.  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-o-phenylendiessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4[CH(OH) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Bei aufeinanderfolgendem Behandeln von o-Phenylendiessigsäure mit Phosphor-pentachlorid und Brom und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (CHALLENGER, INGOLD, *Soc.* 123, 2075). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 206°. Löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 110° in das Monolacton vom Schmelzpunkt 211—212° (Syst. Nr. 2624) über. — Das Dianilid  $C_{22}H_{20}O_4N_2$  (Syst. Nr. 1650) schmilzt bei 203—209°. —  $Ag_2C_{10}H_8O_6$ . Niederschlag.

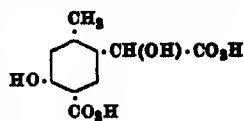
**7. 3, $\alpha$ -Dioxy-5-methyl-2-carboxy-phenyllessigsäure,**

**3-Oxy-5-methyl-2-carboxy-mandelsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel<sup>1)</sup>. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-4-methyl-2-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure (S. 288) mit 5%iger Natronlauge auf 50° (SCHLEUSSNER, VOSWINGKEL, *A.* 422, 123). Aus 7-Oxy-5-methyl-3-trichlormethyl-phthalid durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf 30° (SCH., V., *A.* 422, 122). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). *F*: 204° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Benzol und Benzin. Die wäBr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — Beim Erhitzen auf 200° entsteht 7-Oxy-5-methyl-phthalid. Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung  $\gamma$ -Coccinsäure (S. 356).



<sup>1)</sup> Vgl. die Anm. auf S. 356.

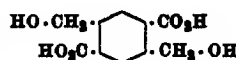
8. **4- $\alpha$ -Dioxy-2-methyl-5-carboxy-phenyllessigsäure, 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure (S. 289) oder ihres Lactons mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (SHEAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 263, 266, 267). Beim Kochen von 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure mit 20%iger Kalilauge (SHEAH, A., *J. indian chem. Soc.* 8, 265, 269). — Prismen (aus Wasser). F: 227° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat  $\alpha$ -Cocconsäure (S. 357). — Bariumsalz  $BaC_{10}H_8O_6 + 4H_2O$ . Krystalle. Verliert bei 115—120° 2H<sub>2</sub>O.



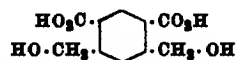
**$\alpha$ -Oxy-4-methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenyllessigsäure, 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Kochen von 6-Methoxy-4-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit Barytwasser (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 256; *C.* 1929 II, 874). — Nadeln mit 1H<sub>2</sub>O (aus Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 162—163°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Kalilauge 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenylglyoxylsäure. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-benzaldehyd. —  $BaC_{11}H_{10}O_6 + 4H_2O$ . Nadeln.

**4- $\alpha$ -Diacetoxy-2-methyl-5-carboxy-phenyllessigsäure**  $C_{14}H_{14}O_8 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Krystalle mit 1H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 168—170° (Zers.) (SHEAH, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 267).

9. **2,5-Bis-oxymethyl-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2,5-Bis-oxymethyl-terephthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das Dilacton, Syst. Nr. 2764.



10. **2,4-Bis-oxymethyl-benzol-dicarbonssäure-(1.5), 4,6-Bis-oxymethyl-isophthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das Dilacton, Syst. Nr. 2764.



#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_6$ .

**2-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propan-dicarbonssäure-(1.3),  $\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-glutarsäure**  $C_{12}H_{12}O_8 = (\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Man verseift 2-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-propan-tricarbonssäure-(1.1.3)-triäthylester mit wässrig-alkoholischer Natronlauge und erhitzt die freie Säure auf 130° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661). — Prismen mit 1H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 184°.

Dimethylester  $C_{12}H_{20}O_8 = (\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . Nadeln. F: 73° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661).

Diäthylester  $C_{17}H_{24}O_8 = (\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp<sub>15</sub>: 226—229° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661).

Dihydrazid  $C_{12}H_{20}O_8N_4 = (\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$ . Nadeln. F: 182° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661).

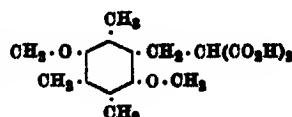
#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_8$ .

**$\alpha$ , $\alpha'$ -Bis-oxymethyl-*p*-phenylendiessigsäure, „*p*-Phenylen-bis-tropasäure“**  $C_{12}H_{14}O_8 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Barytwasser zuerst bei 60°, dann bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 58, 598). — Blättchen (aus Wasser). F: 93—94°.

Diäthylester  $C_{18}H_{24}O_8 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diformyl-*p*-phenylendiessigsäure-diäthylester mit Aluminiumamalgam in Äther unter Zusatz von etwas Wasser, zuletzt unter Erwärmen (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 58, 598). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 65—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

#### 6. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_8$ .

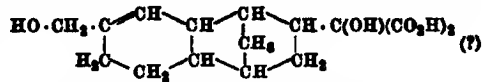
**3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethyl-benzylmalonsäure**  $C_{15}H_{20}O_8$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3,6-Dimethoxy-2,4,5-trimethyl-benzylidenmalonsäure mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* 48, 1707). — Krystalle. F: 154—155°.



bis 1164]

7. Oxy-carbonsäuren  $C_{11}H_{20}O_6$ .

[7-Oxymethyl-1.4-methylen-1.2.3.4.5.6.9.10-oktahydro-naphthyl-(2)-tartronsäure (F), Schellolsäure, Schellendioldisäure  $C_{11}H_{20}O_6$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAGEL, MERTENS, B. 70 [1937], 2176; 72 [1939], 985<sup>1)</sup>. —



Darst. Man extrahiert fein gepulverten Schellack mit Äther, behandelt den ätherunlöslichen Rückstand („Reinharz“) mit kalter 5n-Kalilauge, trennt vom ausgeschiedenen aleuritinsäuren Kalium ab und isoliert die Schellolsäure aus dem zurückbleibenden Säuregemisch über ihren Dimethylester (HARRIES, NAGEL, B. 55, 3835). — Blättchen (aus Wasser). F: 199,5° bis 201°; zersetzt sich bei 202—203° (H., N., B. 55, 3843). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (H., N.). Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung sofort unter Aufschäumen (H., N.). — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht (H., N.). Wird durch Permanganat in sodaalkalischer Lösung oxydiert (H., N.). Entfärbt Brom in Chloroform nicht (H., N.). Geht mit verd. Salzsäure beim Stehenlassen teilweise, beim Kochen völlig in ein amorphes, in Essigester leicht lösliches Produkt über (H., N.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid bildet sich ein nicht näher beschriebenes Diacetylderivat (H., N.). Über Schmelzprodukte von Gemischen mit Aleuritinsäure vgl. H., N., C. 1924 II, 1187. — Die Lösung in Acetanhydrid gibt auf Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure an der Grenzschicht eine braunviolette Färbung, die an den Rändern in der Schwefelsäure in Grün, im Acetanhydrid in Blau übergeht; bei längerem Stehenlassen tritt ein Farbenwechsel von Violettbraun über Rot und Grün in Schwarzblau ein (H., N., B. 55, 3843). Beim Schütteln einer Lösung in Chloroform mit wenig konz. Schwefelsäure tritt eine intensiv bräunlichgelbe Färbung auf (H., N.). — Natriumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (H., N.). — Bariumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (H., N.).

Schellolsäure-dimethylester  $C_{11}H_{20}O_6 = (\text{HO})_2C_{10}H_{18}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in geschmolzenem Campher bestimmt (HARRIES, NAGEL, B. 55, 3842). — Kristalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HARTWIG, Z. Kr. 60, 310). F: 149°; zersetzt sich bei 230° unter Braunfärbung (H., N.).  $K_{\text{p},1}$ : 284—288° (Zers.) (H., N.).  $D_{20}^{20}$ : 1,320 (HARTWIG).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +32,6° (Methanol;  $c = 7$ ) (H., N.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Toluol, löslich in Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (H., N.). — Das Bis-phenylurethan  $C_{21}H_{28}O_8N_2$  schmilzt bei 92—94° (Zers.) (H., N.).

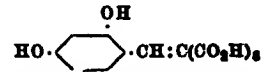
Schellolsäure-dihydrazid  $C_{11}H_{20}O_6N_2 = (\text{HO})_2C_{10}H_{18}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$ . B. Beim Kochen von Schellolsäure-dimethylester mit Hydrazinhydrat (HARRIES, NAGEL, B. 55, 3844). — Prismen (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.). Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

f) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_6$ .

1. Oxy-carbonsäuren  $C_{10}H_8O_6$ .

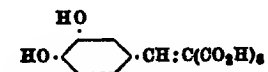
1. 2.4-Dioxy-benzylidenmalonsäure  $C_{10}H_8O_6$ , s. nebenstehende Formel.

2.4-Dioxy-benzylidencyansäure,  $\beta$ -[2.4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure, 2.4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure  $C_{10}H_8O_6N = (\text{HO})_2C_6H_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und rohem cyansäurem Alkali in verd. Natronlauge bei ca. 50° (BAKER, LAPWORTH, Soc. 125, 2336). — Gelbe Kristalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 248° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren oder beim Kochen mit verd. Salzsäure in 7-Oxy-cumarin-carbonsäure-(3) über. Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos mit violetter Fluoreszenz unter Bildung von 7-Oxy-cumarin-carbonsäure-(3).



2. 3.4-Dioxy-benzylidenmalonsäure  $C_{10}H_8O_6$ , s. nebenstehende Formel.

3.4-Dimethoxy-benzylidenmalonsäure  $C_{12}H_{10}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2C_6H_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Neben viel 3.4-Dimethoxy-zimtsäure beim Erhitzen von Veratrumaldehyd mit Malonsäure in alkoh. Ammoniak auf 100° (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 1661). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 206° (Zers.).



<sup>1)</sup> Über die Konstitution einer von BHATTACHARYA (J. Soc. Chem. Ind. 54 [1935], 85 T; Chem. and Ind. 1936, 309; vgl. a. WEINBERGER, GARDNER, Ind. eng. Chem. 30 [1938], 455) als Schellolsäure bezeichneten Verbindung vom Schmelzpunkt 90—91° vgl. BARNES, Ind. eng. Chem. 30 [1938], 450.

**3,4-Dioxy-benzylidencyanessigsäure,  $\beta$ -[3,4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure, 3,4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure,  $\alpha$ -Cyan-kaffeensäure**  $C_{10}H_8O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit 2n-Natronlauge (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 140). — Gelbe Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther und Essigester, unlöslich in Chloroform und Petroläther. Löst sich in Natronlauge und in Sodaaflösung mit gelber Farbe. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Fehling'sche Lösung erzeugt eine grasgrüne Färbung, wird aber selbst beim Kochen nicht reduziert.

**4-Oxy-3-methoxy-benzylidencyanessigsäure, Vanillylidencyanessigsäure, 4-Oxy-3-methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{11}H_8O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  (E I 278). *B.* Durch Kondensation von Vanillin mit Natriumcyanacetat in verd. Natronlauge bei 60° (BAKER, LAPWORTH, Soc. 127, 564).

**3,4-Dimethoxy-benzylidencyanessigsäure, Veratrylidencyanessigsäure,  $\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure, 3,4-Dimethoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{12}H_{10}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Veratrumaldehyd und rohem cyanessigsäurem Alkali in verd. Natronlauge bei ca. 50° (BAKER, ROBINSON, Soc. 127, 1432). Durch längeres Kochen des Äthylesters (s. u.) mit Eisessig und konz. Salzsäure (VAN DUIN, R. 45, 349). — Bläßgelbe Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder 80%iger Essigsäure), metallisch grauviolett glänzende Nadeln mit 1  $CH_3 \cdot OH$  (aus Methanol), die an der Luft gelb werden und verwittern (B., R.). F: 202—203° (korr.) (VAN D.).

**3-Methoxy-4-benzyloxy-benzylidencyanessigsäure, 3-Methoxy-4-benzyloxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{18}H_{16}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2) \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge auf den Äthylester (s. u.) (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 158; C. 1928 I, 1027). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 202—203°. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen. —  $AgC_{18}H_{14}O_4N$ . Gelbes Pulver. F: 185° (Zers.).

**3,4-Diacetoxy-benzylidencyanessigsäure, 3,4-Diacetoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{14}H_{10}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . Prismen (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 141).

**3,4-Dioxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester, 3,4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{12}H_{10}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Protocatechualdehyd und Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 139). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Chloroform.

**4-Oxy-3-methoxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester, Vanillylidencyanessigsäure-äthylester, 4-Oxy-3-methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{13}H_{12}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 279). Liefert beim Erwärmen mit Natriumcyanid-Lösung auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure 4-Oxy-3-methoxy-phenylbernsteinsäure (BAKER, LAPWORTH, Soc. 127, 564).

**3,4-Dimethoxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester, Veratrylidencyanessigsäure-äthylester, 3,4-Dimethoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{14}H_{12}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 562; E I 279). *B.* Durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin bei 100° (VAN DUIN, R. 45, 349). — Blau fluoreszierende Nadeln (aus Essigsäure). F: 155° (korr.).

**3-Methoxy-4-benzyloxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester, 3-Methoxy-4-benzyloxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{20}H_{18}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2) \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Vanillinbenzyläther und Cyanessigester in warmem absolutem Alkohol in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 157; C. 1928 I, 1027). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 127—129°. Löslich in der 20-fachen Gewichtsmenge siedendem absolutem Alkohol.

**3,4-Diacetoxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester, 3,4-Diacetoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{16}H_{12}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 97° (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 139).

**3,4-Dioxy-benzylidencyanessigsäure-amid, 3,4-Dioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-amid**  $C_{10}H_8O_3N_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 562). *B.* Bei längerem Stehenlassen von 3,4-Dioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril mit konz. Schwefelsäure (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 138).

**Vanillylidencyanessigsäure-amid, 4-Oxy-3-methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-amid**  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 562). *B.* Bei der Kondensation von Vanillin mit Cyanacetamid in Wasser oder verd. Alkohol unter Zusatz von wenig verd. Natronlauge (CURTIS, DAY, KIMMINS, Soc. 128, 3139).

**3,4-Diacetoxy-benzylidencyanessigsäure-amid, 3,4-Diacetoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-amid**  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 196° bis 198° (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 138). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform.

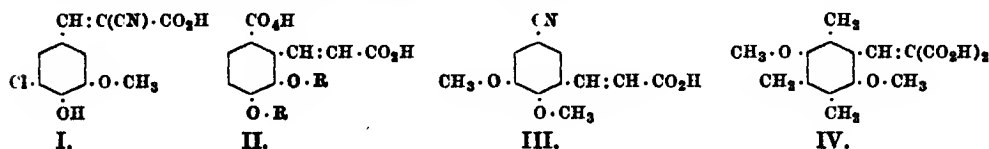
**3.4-Dioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril, 3.4-Dioxy- $\beta,\beta$ -dicyan-styrol, 3.4-Dioxy-styryl-dicyanid**  $C_{10}H_6O_2N_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN)_2$ . *B.* Aus Protocatechualdehyd und Malonitril in warmem Wasser (ROSENMUND, BOEHM, *A.* 437, 137). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 221° (Zers.). Die wäsr. Lösung wird durch Eisenchlorid olivgrün gefärbt. — Liefert bei längerem Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure 3.4-Dioxy-benzylidencyanessigsäure-amid.

**Vanillylidenmalonsäure-dinitril**  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH:C(CN)_2$ . *B.* Aus Vanillin und Malonitril in Benzol bei Gegenwart von wenig Piperidin (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig, Benzol oder Xylol). F: 133,5—134,5° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich in Natriumdisulfit-Lösung unter Bildung einer Additionsverbindung.

**3.4-Diacetoxy-benzylidenmalonsäure-dinitril**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN)_2$ . *B.* Aus 3.4-Dioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril und Acetanhydrid in Pyridin (ROSENMUND, BOEHM, *A.* 437, 137). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 110—111°.

**5-Chlor-4-oxo-3-methoxy-benzylidencyanessigsäure, 5-Chlor-vanillyldencyanessigsäure, 5-Chlor-4-oxo-3-methoxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{11}H_8O_4NCl$ , Formel I. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit Eisessig und konz. Salzsäure (HANN, SPENCER, *Am. Soc.* 49, 536). — Gelbe Nadeln. F: 233—234° (korr.; Zers.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{12}O_4NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Cl(OH) \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin bei 70° (HANN, SPENCER, *Am. Soc.* 49, 536). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 201° (korr.).



**3. 5.6-Dioxy-2-carboxy-zimtsäure**  $C_{10}H_8O_4$ , Formel II (R = H).

**5.6-Dimethoxy-2-carboxy-zimtsäure**  $C_{12}H_{10}O_4$ , Formel II (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-2-cyan-zimtsäure durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 228; *C.* 1929 II, 876). — Nadeln (aus Wasser). F: 194°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in soda-alkalischer Lösung unterhalb 0° eine bei 202° schmelzende Säure.

**5.6-Dimethoxy-2-cyan-zimtsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = NC \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 6-Amino-2.3-dimethoxy-zimtsäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 6, 227; *C.* 1929 II, 876). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung geringe Mengen einer bei ca. 225° schmelzenden Verbindung.

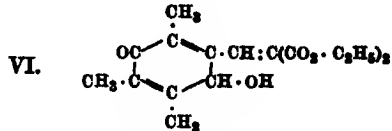
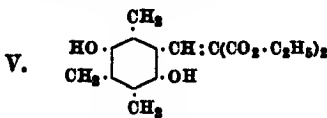
**4. 5.6-Dioxy-3-carboxy-zimtsäure**  $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ .

**5.6-Dimethoxy-3-cyan-zimtsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N$ , Formel III. *B.* Beim Erhitzen von diazotierter 5-Amino-2.3-dimethoxy-zimtsäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 251°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter Sodalösung 5.6-Dimethoxy-3-cyan-benzaldehyd.

**2. Oxy-carbonsäuren**  $C_{15}H_{14}O_6$ .

**3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzylidenmalonsäure**  $C_{15}H_{18}O_6$ , Formel IV. *B.* Beim Erhitzen des Dimethylesters (S. 394) mit verdünnter alkoholischer Natronlauge (SMITH, DOBBOVOLNY, *Am. Soc.* 48, 1707). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188° (Zers.) (S., Do.). Schwer löslich in Wasser (S., Do.). — Liefert bei der thermischen Zersetzung oder bei der Alkalischmelze 6-Methoxy-5.7.8-trimethyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 2624) (S., Do.). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 6-Oxy-5.7.8-trimethyl-cumarin-carbonsäure-(3) (S., Do.; vgl. S., DENYES, *Am. Soc.* 58 [1936], 306). Gibt beim Behandeln mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung bei 0° 3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd und Oxalsäure (S., Do.; vgl. s. S., *Am. Soc.* 56 [1934], 472; S., DE., *Am. Soc.* 56, 475). —  $Ag_2C_{15}H_{18}O_6$ -Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; beständig gegen Licht und Wärme (S., Do.).

**Dimethylester**  $C_{17}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6(CH_3)_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* 48, 1707). — *B.* Beim Behandeln von 6-Oxy-5.7.8-trimethyl-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester mit viel Dimethylsulfat und konz. Kalilauge (S., DO., *Am. Soc.* 48, 1706; vgl. S., DENYNS, *Am. Soc.* 58 [1936], 305). — Prismen (aus Methanol). F: 93°; schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 88—89° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach wiederholter Krystallisation aus Methanol (S., DO.). Löslich in Äther (S., DO.).



**3.6-Dioxy-2.4.5-trimethyl-benzylidenmalonsäure-diäthylester bzw. 6-Oxy-3-oxo-2.4.5-trimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-benzylidenmalonsäure-diäthylester**  $C_{17}H_{22}O_6$ , Formel V bzw. VI. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei tagelangem Erhitzen von Natriummalonester mit Durochinon in Benzol unter Luftzutritt oder beim Behandeln von 6-Oxy-5.7.8-trimethyl-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung in Benzol (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* 48, 1701, 1703; vgl. S., DENYNS, *Am. Soc.* 58 [1936], 305). — Das Natriumsalz geht bei der Einw. von Säuren in 6-Oxy-5.7.8-trimethyl-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester über (S., DO.). —  $NaC_{17}H_{21}O_6$ . Nicht rein erhalten. Rotes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (S., DO.).

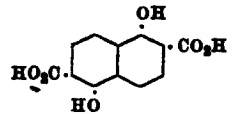
### g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$ .

$\alpha, \alpha'$ -Bis-benzoyloxymethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester  $C_{30}H_{26}O_6 = C_6H_4[C : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha, \alpha'$ -Bis-oxymethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1356) und Benzoylchlorid in Natronlauge (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 58, 596). — F: 186—187°. Schwer löslich in Alkohol.

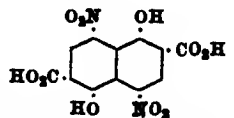
### h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_6$ .

**1.5-Dioxy-naphthalin-dicarbonssäure-(2.6)**  $C_{15}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel (E I 279). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 4.8-Dinitro-1.5-dioxy-naphthalin-dicarbonssäure-(2.6) (HEMPELMAYER, *M.* 43, 63). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1.5-Diacetoxynaphthalin.



**4.8-Dinitro-1.5-dioxy-naphthalin-dicarbonssäure-(2.6)**  $C_{15}H_{10}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin-dicarbonssäure-(2.6) und Salpeterschwefelsäure (HEMPELMAYER, *M.* 43, 63). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Löslich in Sodaaflösung mit blutroter Farbe unter teilweiser Zersetzung. — Die Lösung in Alkohol liefert mit Brom  $\alpha$ -Dibrom- $\alpha$ -nitro-1.5-dioxy-naphthalin (?). Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 4.8-Dinitro-1.5-diacetoxynaphthalin. —  $BaC_{15}H_8O_8N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelbraune Krystalle. —  $BaC_{15}H_8O_{10}N_2 + 5H_2O$ . Orangerote oder bordeauxrote Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Zischen.



#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_6$ .

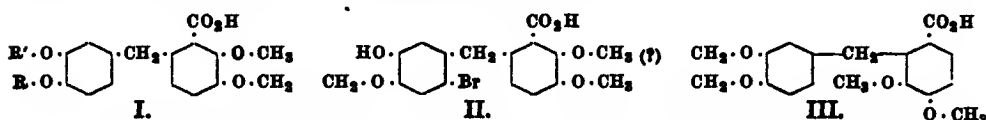
**1. 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$ .

**4'-Oxy-3.4.3'-trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**, 5.6-Dimethoxy-2-[4-oxy-3-methoxy-benzyl]-benzoesäure, 5.6-Dimethoxy-2-vanillyl-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel I (R = H; R' =  $CH_3$ ). *B.* Beim Behandeln von 6.7-Dimethoxy-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2015). — Tafeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 105—106° (korr.). — Liefert bei der Einw. von 95%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 7-Oxy-1.2.6-trimethoxy-anthron-(9) (E II 8, 546).



**3'-Oxy-3,4,4'-trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[3-oxy-4-methoxy-benzyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel I ( $R = CH_3$ ;  $R' = H$ ). Zur Konstitution vgl. HELLER, *Z. ang. Ch.* 42, 172, 175. — *B.* Beim Behandeln von 6,7-Dimethoxy-3-[6-brom-3-oxy-4-methoxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub und Natronlauge (PUNTAMBEKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 489). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 155—156° (*P.*, *A.*). — Liefert mit Brom in kaltem Eisessig 5,6-Dimethoxy-2-[6(?) - brom-3-oxy-4-methoxy-benzyl]-benzoesäure (*P.*, *A.*). Kondensiert sich bei Einw. von konz. Schwefelsäure und Borsäure zu 1-Oxy-2,7,8-trimethoxy-anthron-(9) (*P.*, *A.*; vgl. *H.*).

**3,4,3',4'-Tetramethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5,6-Dimethoxy-2-[3,4-dimethoxy-benzyl]-benzoesäure, 5,6-Dimethoxy-2-veratryl-benzoesäure**  $C_{18}H_{20}O_6$ , Formel I ( $R$  und  $R' = CH_3$ ). *B.* Beim Behandeln von 6,7-Dimethoxy-3-[3,4-dimethoxy-phenyl]-phthalid mit Zinkstaub in siedender 10%iger Natronlauge (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2015). — Sirup. Erstarrt beim Aufbewahren zu einer plastischen Masse.



**5,6-Dimethoxy-2-[6(?) - brom-3-oxy-4-methoxy-benzyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_6Br$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. HELLER, *Z. ang. Ch.* 42, 172, 175. — *B.* Aus 5,6-Dimethoxy-2-[3-oxy-4-methoxy-benzyl]-benzoesäure und Brom in kaltem Eisessig (PUNTAMBEKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 490). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 168—169° (*P.*, *A.*).

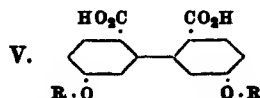
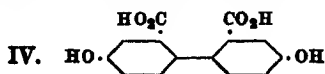
**2. 5,6,3',4'-Tetraoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$ .

**5,6,3',4'-Tetramethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3,4-Dimethoxy-2-[3,4-dimethoxy-benzyl]-benzoesäure, 3,4-Dimethoxy-2-veratryl-benzoesäure**  $C_{18}H_{20}O_6$ , Formel III. *B.* Aus 4,5-Dimethoxy-3-[3,4-dimethoxy-phenyl]-phthalid oder aus 5,6,3',4'-Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in heißem Eisessig (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* 6, 787). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 145—147° (nach vorhergehendem Erweichen bei 140°). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen grün. —  $AgC_{18}H_{18}O_6$ . Niederschlag.

## i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$ .

### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$ .

**1. 4,4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonensäure-(2,2'), 4,4'-Dioxy-diphensäure**  $C_{14}H_{10}O_6$ , Formel IV (*H* 565). Zur Darstellung durch Diazotieren von 4,4'-Diamino-diphensäure und nachfolgendes Kochen mit Wasser vgl. ADKINS, STEINBRING, PICKERING, *Am. Soc.* 46, 1922. — Farblose Krystalle (aus Wasser). *F.*: 278°. — Gibt mit Phthalsäureanhydrid ein Kondensationsprodukt, das sich in Alkalien mit blauer, beim Ansäuern in Rot übergehender Farbe und purpurroter Fluoreszenz löst.



**2. 5,5'-Dioxy-diphenyl-dicarbonensäure-(2,2'), 5,5'-Dioxy-diphensäure**  $C_{14}H_{10}O_6$ , Formel V ( $R = H$ ).

**5,5'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonensäure-(2,2'), 5,5'-Dimethoxy-diphensäure**  $C_{16}H_{14}O_6$ , Formel V ( $R = CH_3$ ). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von 3,6-Dimethoxyphenanthrenchinon mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 60—90° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 2484). Beim Behandeln von diazotierter 2-Amino-4-methoxy-benzoesäure mit ammoniakalischer Kupfer(I)-hydroxyd-Lösung unter Kühlung (*F.*, *Am. Soc.* 51, 2485). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 234° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Wasser, unlöslich in Benzol. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 50° entsteht 1,6-Dimethoxy-fluorenon-carbonsäure-(4).

3. **6.6'-Dioxy-diphenyl-dicarbonssäure-(2.2')**, **6.6'-Dioxy-diphensäure**  $C_{14}H_{10}O_6$ , Formel VI (R = H).

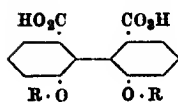
**6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonssäure-(2.2')**, **6.6'-Dimethoxy-diphensäure**  $C_{16}H_{14}O_6$ , Formel VI (R =  $CH_3$ ).

a) Inaktive Form, dl-6.6'-Dimethoxy-diphensäure. B. Durch Verseifung von dl-6.6'-Dimethoxy-diphensäure-dimethylester (s. u.) (KENNER, TURNER, Soc. 1928, 2341). — Prismen (aus Alkohol). F: 288—290° (Zers.). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die optisch-aktiven Komponenten spalten; unvollständige Spaltung läßt sich auch mit Hilfe von Chinidin in Methanol bewirken. Gibt mit Brucin in Aceton ein Brucinsalz  $C_{22}H_{24}O_6N_2 + C_{16}H_{14}O_6$  (Prismen aus Chloroform + Aceton; F: 268°).

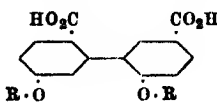
b) Rechtsdrehende Form, d-6.6'-Dimethoxy-diphensäure. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Chinin in Methanol; beim Behandeln des Eindampfrückstands mit Aceton geht das Salz der rechtsdrehenden Form in Lösung, das Salz der linksdrehenden Form bleibt zurück (KENNER, TURNER, Soc. 1928, 2342). — Wurde nicht ganz rein erhalten. — Ammoniumsalz.  $[\alpha]_D^{25} + 254^\circ$  (Wasser). — Chininsalz.  $[\alpha]_D^{25} - 68^\circ$  (Chloroform; c = 1,3).

c) Linksdrehende Form, l-6.6'-Dimethoxy-diphensäure. B. s. bei der rechtsdrehenden Form. — Krystalle (aus Aceton). F: 294—295° (KENNER, TURNER, Soc. 1928, 2342).  $[\alpha]_D^{25} - 115^\circ$  (Aceton; c = 0,6). Schwer löslich in Chloroform und Äther. — Ammoniumsalz.  $[\alpha]_D^{25} - 291^\circ$  (Wasser; c = 0,6). — Chininsalz  $2C_{16}H_{14}O_6N_2 + C_{16}H_{14}O_6$ . Krystalle (aus Aceton). F: 172—173° (KENNER, TURNER, Soc. 1928, 2342).  $[\alpha]_D^{25} + 126^\circ$  (Chloroform; c = 1).

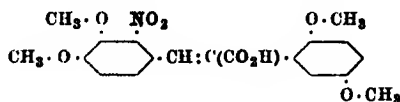
dl-6.6'-Dimethoxy-diphensäure-dimethylester  $C_{18}H_{18}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$ . B. Durch Einw. von Kupferpulver auf 2-Jod-3-methoxy-benzoesäure-methylester bei 205° bis 210° (KENNER, TURNER, Soc. 1928, 2341). — Prismen (aus Benzol). F: 137—138°.



VI.



VII.



VIII.

4. **5.6'-Dioxy-diphenyl-dicarbonssäure-(2.3')**  $C_{16}H_{10}O_6$ , Formel VII (R = H).

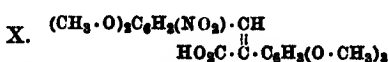
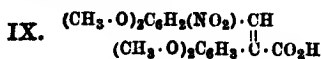
**5.6'-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonssäure-(2.3')**  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ). B. Durch Oxydation von 5.6'-Dimethoxy-2.3'-dimethyl-diphenyl mit Permanganat in siedender 5%iger Natronlauge (PUMMEER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, B. 58, 1814). — Krystalle (aus Eisessig). F: 263—264°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter schwacher Braunfärbung.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$ .

1. **2.5.3'.4'-Tetraoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure**, **3.4-Dioxy- $\alpha$ -[2.5-dioxyphenyl]-zimtsäure**  $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2'-Nitro-2.5.3'.4'-tetramethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure**, **2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure**, **2-Nitro-3.4.2'.5'-tetramethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{15}H_{10}O_8N$ , Formel VIII.

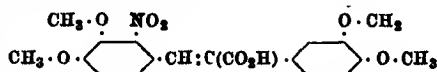
a) Höherschmelzende Form, trans-2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxyphenyl]-zimtsäure (Formel IX). B. Neben geringen Mengen 2-Nitro-3.4-dimethoxy-zimtsäure bei 60-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-veratrumaldehyd mit 2.5-dimethoxy-phenylessigsäurem Natrium und Acetanhydrid (GULLAND, VIEDEN, Soc. 1928, 1482). — Hellgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 204—205°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak höherschmelzende und niedrigerschmelzende trans-2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxyphenyl]-zimtsäure. — Natriumsalz. Nadeln. Geht bei 8-tägiger Bestrahlung einer konzentrierten wäßrigen Lösung mit ultraviolettem Licht teilweise in das Natriumsalz der niedrigerschmelzenden Form über.



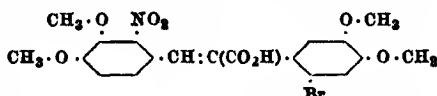
b) Niedrigerschmelzende Form, cis-2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxyphenyl]-zimtsäure (Formel X). B. s. o. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (GULLAND, VIEDEN, Soc. 1928, 1485). — Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Barytwasser im Stickstoffstrom cis-2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxyphenyl]-zimtsäure.

2. **3.4.3.4'-Tetraoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 3.4-Dioxy- $\alpha$ -[3.4-dioxy-phenyl]-zimtsäure**  $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

2'-Nitro-3.4.3.4'-tetramethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{15}H_{10}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 50-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-*veratrumaldehyd* mit *homoveratrum*saurem Natrium und Acetanhydrid auf 110—120° (KONDO, OCHIAI, A. 470, 230, 247; vgl. O., J. pharm. Soc. Japan 1927, 7; C. 1927 II, 262). — Gelbe Krystalle. F: 191—192° (K., O.), 193° (GOTO, SUZUKI, Bl. chem. Soc. Japan 4 [1929], 167).



6-Brom-2'-nitro-3.4.3.4'-tetramethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[6-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{15}H_{10}O_6NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 48-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-*veratrumaldehyd* mit 6-brom-*homoveratrum*saurem Natrium und Acetanhydrid auf 100—110° (KONDO, OCHIAI, A. 470, 230, 248; vgl. O., J. pharm. Soc. Japan 1927, 7; C. 1927 II, 262). — Gelbe Blättchen (aus Äther). F: 216° (K., O.), 216—218° (GOTO, SUZUKI, Bl. chem. Soc. Japan 4 [1929], 167).



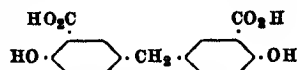
3. **4.4'-Dioxy-diphenylmethan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure, Bis-[4-oxo-phenyl]-malonsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylmalonsäure**  $C_{15}H_{12}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_{19}H_{20}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Sättigen eines Gemisches aus Phenol und Oxomalonsäure-diäthylester mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Kältemischung (DOX, THOMAS, Am. Soc. 45, 1814). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilauge. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

4. **4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'),**

**5.5'-Methylen-disalicylsäure**  $C_{15}H_{12}O_6$ , s. nebenstehende

Formel (H 566; E I 280). Überführung in Harze durch Kondensation mit Phenolen oder mit Phenolen und Aldehyden: Höchster Farbw., D. R. P. 372933, 386733; C. 1928 IV, 602; 1924 I, 2744; Frdl. 14, 1162, 1163.



Diamid  $C_{15}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Kondensation von Salicylamid mit Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure (DURAND & HUGUENIN, D. R. P. 382428; Frdl. 14, 733). — Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen durch Oxydation von Gemischen mit Salicylsäure, 4-Chlor-salicylsäure oder o-Kresotinsäure: D. & H.

3. **Oxy-carbonsäuren**  $C_{16}H_{14}O_6$ .

1.  **$\alpha$ , $\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ , $\alpha'$ -diphenyl-bernsteinsäure, Diphenylweinsäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben Mandelsäure-äthylester bei der Reduktion von Phenylglyoxylsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in absol. Alkohol bei 20° (STEINKOPF, WOLFRAM, A. 430, 149). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 116°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge auf 80—85° Mandelsäure und Phenylglyoxylsäure.

Dinitril, Benzil-bis-cyanhydrin  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NC \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot C(C_6H_4(OH))_2 \cdot CN$  (H 567).

Darst. Durch mehrtägiges Aufarbeiten eines Gemisches aus 1 Tl. Benzil, überschüssiger wasserfreier Blausäure und 3 Tln. Benzol (DAKIN, HARRINGTON, J. biol. Chem. 55, 490). Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzil mit wasserfreier Blausäure auf 95—100° (LACHMAN, Am. Soc. 45, 1524, 1527). — Wurde von DAKIN, HARRINGTON in einer bei ca. 180° schmelzenden Form erhalten, deren Schmelzpunkt beim Aufbewahren abnahm. — Geht beim Erhitzen unter Druck auf 120—125° in Benzoylmandelsäure-nitril über (L.). Wird durch siedendes Wasser entgegen der Angabe von ZININ (A. 34, 190; H 567) in Blausäure und Benzil gespalten (L.). Gibt bei 1-stdg. Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd Benzil und Quecksilber(II)-cyanid; bei längerem Kochen mit Alkohol allein erhält man Äthylbenzoat und Benzaldehyd, aber kein oder nur wenig Benzil (L.). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Äthylbenzoat und Benzaldehyd (L.). Liefert bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak Benzamid und Benzaldehydcyanhydrin (D., H.).

2. **3.4-Dioxy-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-isobernsteinsäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = {}^{\beta}-(HO)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

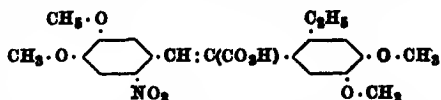
3.4-Dimethoxy-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-isobernsteinsäure  $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus 3.4-Dimethoxy-benzhydryl und Malonsäure auf dem Wasserbad (BAILLON, A. ch. [9] 15, 77). — Krystalle (aus Benzol + Äther).

F: 165° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. —  $Na_2C_{15}H_{15}O_6$ . Krystalle. —  $Ag_2C_{15}H_{15}O_6$ . Färbt sich am Licht braunrosa. —  $MgC_{15}H_{15}O_6$ . Nadeln. —  $CaC_{15}H_{15}O_6$ . Krystalle. —  $BaC_{15}H_{15}O_6$ . Krystalle. —  $PbC_{15}H_{15}O_6$ .

#### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{15}O_6$ .

1. **4.5.3'.4'-Tetraoxy-2-äthyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 3.4-Dioxy- $\alpha$ -[4.5-dioxy-2-äthyl-phenyl]-zimtsäure**  $C_{17}H_{15}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot C_2H_5$ .

6'-Nitro-4.5.3'.4'-tetramethoxy-2-äthyl-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, 6-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[4.5-dimethoxy-2-äthyl-phenyl]-zimtsäure  $C_{21}H_{23}O_9N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 20-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl-essigsäure mit 6-Nitro-Veratrumaldehyd, Acetanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid auf 120° in Stickstoffatmosphäre (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2926). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 208°.



2. **3'.4'-Dioxy-2-methyl-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-isobernsteinsäure**  $C_{17}H_{15}O_6 = {}^{\beta}\text{-}^{\alpha}(\text{HO})_2C_6H_3 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(CO_2H)_2$ .

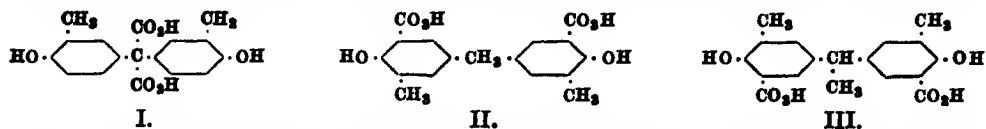
3'.4'-Dimethoxy-2-methyl-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\beta$ -o-tolyl-isobernsteinsäure  $C_{19}H_{20}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2C_6H_3 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(CO_2H)_2$ . B. Durch Umsetzung von Veratrumaldehyd mit o-Tolylmagnesiumbromid und Erhitzen des erhaltenen nicht näher beschriebenen [3.4-Dimethoxy-phenyl]-o-tolyl-carbinols auf dem Wasserbad (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 75, 79). — Nadeln (aus Benzol + Eisessig). F: 177° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther. —  $Na_2C_{17}H_{15}O_6$ . —  $Ag_2C_{17}H_{15}O_6$ . Weißer flockiger Niederschlag. —  $MgC_{17}H_{15}O_6$ . Krystalle. —  $CaC_{17}H_{15}O_6$ . Nadeln. —  $BaC_{17}H_{15}O_6$ . —  $PbC_{17}H_{15}O_6$ . Flocken.

3. **3'.4'-Dioxy-4-methyl-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-isobernsteinsäure**  $C_{17}H_{15}O_6 = {}^{\beta}\text{-}^{\alpha}(\text{HO})_2C_6H_3 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(CO_2H)_2$ .

3'.4'-Dimethoxy-4-methyl-benzhydrylmalonsäure,  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\beta$ -p-tolyl-isobernsteinsäure  $C_{19}H_{20}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2C_6H_3 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(CO_2H)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BAILLON, *A. ch.* [9] 15, 75, 82). — Nadeln (aus Äther + absol. Alkohol). F: 185° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. —  $Ag_2C_{17}H_{15}O_6$ . Färbt sich am Licht rötlichbraun.

4. **4.4-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmalonsäure**  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel I.

Diäthylester  $C_{21}H_{23}O_6 = [\text{HO} \cdot C_6H_3(\text{CH}_3)_2]_2C(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus o-Kresol und Oxomalonsäurediäthylester beim Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 0° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.



5. **4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonensäure-(3.3'), Methylen-di-o-kresotinsäure**  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel II (H 568; E I 281). Herstellung eines Triarylmethanfarbstoffs durch Oxydation eines Gemisches mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6): I. G. Farbenind., D. R. P. 455278; C. 1928 I, 1720; *Frdl.* 16, 832.

Diamid  $C_{17}H_{15}O_4N_2 = H_2N \cdot \text{OC} \cdot C_6H_3(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_3(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Kondensation von o-Kresotinsäureamid (S. 132) mit Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure (DURAND & HUGUENIN, D. R. P. 382428; *Frdl.* 14, 733). — Überführung in Triphenylmethanfarbstoffe durch Oxydation von Gemischen mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure: D. & H.

#### 5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_6$ .

1. **2.3-Dioxy-2.3-diphenyl-butan-dicarbonensäure-(1.4),  $\beta$ , $\beta'$ -Dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-adipinsäure**  $C_{18}H_{13}O_6 = \text{HO}_2C \cdot \text{CH}_2 \cdot C(C_6H_5)(\text{OH}) \cdot C(C_6H_5)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H$ .

Racemischer  $\beta$ , $\beta'$ -Dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-adipinsäure-diäthylester,  $\beta$ , $\beta'$ -Dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-insäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 137°  $C_{22}H_{23}O_6 = C_2H_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot C(C_6H_5)(\text{OH}) \cdot C(C_6H_5)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$  (E I 281). B. Neben Meso- $\beta$ , $\beta'$ -dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-adipinsäure-diäthylester aus Benzol und Bromessigester (vgl. E I 281) in Gegenwart von Magnesium und etwas Jod in Benzol (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 410). — Geht bei der Einw. von Phosphortribromid, -pentabromid oder -pentachlorid in Benzol bei Zimmertemperatur oder besser beim Kochen mit

Zinkstaub und absol. Alkohol oder mit Acetanhydrid in *cis-trans-β,β'*-Diphenyl-muconsäure-diäthylester (E II 9, 693) über.

**Meso-β,β'-dioxy-β,β'-diphenyl-adipinsäure-diäthylester, β,β'-Dioxy-β,β'-diphenyl-adipinsäure-diäthylester** vom Schmelzpunkt 168°  $C_{22}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 282). *B.* Bildung aus Benzil und Bromessigsäure s. im vorangehenden Artikel. Entsteht vielleicht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Benzoylessigsäure-äthylester in Gegenwart von Zink oder amalgamiertem Zink (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* 430, 122, 146, 147). — Geht bei der Wasserabspaltung (s. bei der vorangehenden Verbindung) in *trans-trans-β,β'*-Diphenyl-muconsäure-diäthylester (E II 9, 693) über (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 411).

E I 282, Z. 16—17 v. o. statt „*4,5-Diphenyl-5,6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) (?)*“ (*B.*, *A.* 384, 159; 391, 113, 128)“ lies „*5-Oxo-2,3-diphenyl-dihydrofuran-essigsäure-(2)-äthylester*“ (*B.*, *A.* 384, 159; 391, 113, 127)“.

**2. 1,1-Bis-[4-oxo-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-äthan, Äthyliden-di-*o*-kresotinsäure**  $C_{19}H_{18}O_6$ , Formel III.

**2.2.2-Trichlor-1,1-bis-[4-oxo-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-äthan, [β,β,β-Trichlor-äthyliden]-di-*o*-kresotinsäure**  $C_{19}H_{15}O_6Cl_3 = CCl_2 \cdot CH[C_6H_4(OH)(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus gleichen Teilen *o*-Kresotinsäure (S. 131) und Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure (ALMCHANDANI, MELDEBRUM, *Soc.* 119, 209). — Mikrokristallines Pulver (aus Eisessig). F: 283—285° (Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. —  $CaC_{18}H_{13}O_6Cl_2$ .

## 6. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{22}O_6$

**3,4-Dioxy-1,6-diphenyl-hexan-dicarbonensäure-(3,4), α,α'-Dioxy-α,α'-di-β-phenäthyl-bernsteinsäure, Di-β-phenäthyl-weinsäure**  $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Hydrierung von Benzylbrenztraubensäure in 20%iger wäßriger Methylaminlösung in Gegenwart von Palladium bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 148, 312). — Krystalle (aus Benzol). F: 163°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

## k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$

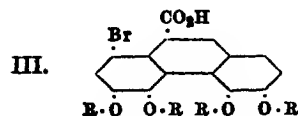
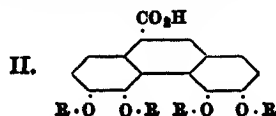
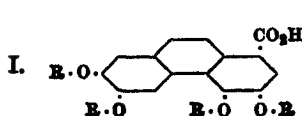
### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$

**1. 3,4,6,7-Tetraoxy-phenanthren-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_{14}O_6$ , Formel I (R = H).

**3,4,6,7-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1)**  $C_{17}H_{18}O_8$ , Formel I (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Bei der Oxydation von 3,4,6,7-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren mit Permanganat in Aceton (WARNT, *B.* 58, 2772; BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2922). — Nadeln (aus Eisessig), gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton oder Benzol + Ligroin). F: 213—214° (W.), 215° (B., S.). Leicht löslich in Äther (B., S.).

**2. 3,4,5,6-Tetraoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{15}H_{14}O_6$ , Formel II (R = H).

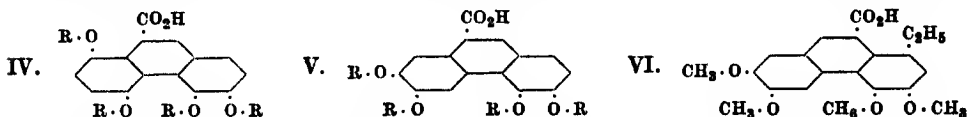
**3,4,5,6-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{17}H_{18}O_8$ , Formel II (R = CH<sub>3</sub>). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (KONDO, OCHIAI, *A.* 470, 250). — *B.* Beim Kochen von 8-Brom-3,4,5,6-tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (s. u.) mit verkupferten Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (K., O., *A.* 470, 249; vgl. O., *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 7; *C.* 1927 II, 262). Neben 3,4,6,7-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) beim Diazotieren von 2-Amino-3,4-dimethoxy-α-[3,4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in Methanol und Behandeln der Lösung mit Kupferpulver (K., O., *A.* 470, 230, 248; vgl. O.). — Blättchen (aus Aceton), Würfel (aus Äther). F: 234° (K., O.; O.), 240° (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4 [1929], 167).



**8-Brom-3,4,5,6-tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)**  $C_{17}H_{17}O_8Br$ , Formel III (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-3,4-dimethoxy-α-[8-brom-3,4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit Natriumnitrit und 50%iger Schwefelsäure in Methanol und nachfolgenden Röhren mit Kupferpulver (KONDO, OCHIAI, *A.* 470, 249; vgl. O., *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 7; *C.* 1927 II, 262). — Prismen (aus Äther). F: 187—188° (Zers.) (K., O.), 190° (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4 [1929], 167). — Liefert beim Kochen mit verkupferten Zinkstaub und alkoh. Natronlauge 3,4,5,6-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (K., O.; O.).

3. 3.4.5.8-Tetraoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)  $C_{15}H_{10}O_6$ , Formel IV (R = H).

3.4.5.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)  $C_{19}H_{16}O_6$ , Formel IV (R =  $CH_3$ ).  
B. Durch Diazotieren von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender trans-2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2.5-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in Methanol, Verdünnen mit Wasser und Erwärmen auf 60° bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 1486). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—198°. — Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 240° 1.4.5.6-Tetramethoxy-phenanthren.

4. 3.4.6.7-Tetraoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)  $C_{16}H_{10}O_6$ , Formel V (R = H).

3.4.6.7-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)  $C_{19}H_{16}O_6$ , Formel V (R =  $CH_3$ ).  
B. s. S. 399 im Artikel 3.4.5.6-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9). — Nadeln. F: 210° (KONDO, OCHIAI, A. 470, 248; GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4 [1929], 167), 211° (O., *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 7; C. 1927 II, 262). Leicht löslich in Äther (K., O.). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 230° bzw. 250—260° 2.3.5.6-Tetramethoxy-phenanthren (G., S.; O.; K., O.).

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{17}H_{14}O_6$ .

3.4.6.7-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(10),  $C_{21}H_{22}O_6$ , Formel VI.  
B. Beim Diazotieren von 2-Amino-4.5-dimethoxy- $\alpha$ -[4.5-dimethoxy-2-äthyl-phenyl]-zimtsäure in 1n-Schwefelsäure und 2-stdg. Erhitzen der Diazolösung auf dem Wasserbad (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2926). — Nicht rein erhalten. — Gibt beim Destillieren unter 9 mm Druck bei 230—250° 3.4.6.7-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthren.

3. Oxy-carbonsäuren  $C_{18}H_{14}O_6$ .

1. 3.4-Bis-[2-oxy-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2), *o.o'*-Dioxy-truxinsäure  $C_{18}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . Über die sterischen Beziehungen der folgenden Verbindungen zu den Truxinsäuren (E II 9, 679—685) ist nichts bekannt.

a) *o.o'*-Dioxy-truxinsäure vom Schmelzpunkt 245°,  $\zeta$ -Biscumarinsäure  $C_{18}H_{14}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl. DE JONG, R. 48, 318; vgl. a. v. WESSELY, PLAICHINGER, B. 75 [1942], 972). — B. Bei 1-stdg. Kochen einer alkal. Lösung von  $\zeta$ -Biscumarin (= Dicumarin von CLAMICIAN, SILBER; Syst. Nr. 2769) mit verd. Natronlauge (DE JONG, R. 48, 321). — Nadeln. F: 245° (DE J.). — Lagert sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in  $\delta$ -Biscumarinsäure (s. u.) um (DE J.). Geht beim Kochen mit Eisessig wieder in  $\zeta$ -Biscumarin über (DE J.).

$\zeta$ -Biscumarinsäure-dimethyläther ( $\lambda$ -Biscumarinsäure-dimethyläther)  $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des Dimethyläther-dimethylesters (DE JONG, R. 48, 321; C. 1928 III, 843). — Krystalle (aus Benzol). F: 134°. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 210° und Verseifen des entstandenen braunen Sirups in  $\varepsilon$ -Biscumarinsäure-dimethyläther (s. u.) über.

$\zeta$ -Biscumarinsäure-dimethyläther-dimethylester  $C_{22}H_{24}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von  $\zeta$ -Biscumarinsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (DE JONG, R. 48, 321; C. 1928 II, 843). — Hellgelbe Krystalle (aus vord. Essigsäure). F: 112—113°.

b) *o.o'*-Dioxy-truxinsäure vom Schmelzpunkt 157°,  $\delta$ -Biscumarinsäure ( $\delta$ -Biscumarinsäure)  $C_{18}H_{14}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Beim Schmelzen von  $\zeta$ -Biscumarinsäure mit Kaliumhydroxyd (DE JONG, R. 48, 321; C. 1928 III, 843). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 157°.

c) *o.o'*-Dioxy-truxinsäure, deren Dimethyläther bei 203° schmilzt,  $\varepsilon$ -Biscumarinsäure  $C_{18}H_{14}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ .

$\varepsilon$ -Biscumarinsäure-dimethyläther  $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\zeta$ -Biscumarinsäure-dimethyläther (s. o.) mit Acetanhydrid auf 210° und Verseifen des erhaltenen braunen Sirups (DE JONG, R. 48, 321; vgl. C. 1928 III, 843). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 203°.

2. **2,4-Bis-[2-oxo-phenyl]-cyclobutan-dicarbonensäure-(1,3), o,o'-Dioxy-truxillsäure**  $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$ . Über die sterischen Beziehungen der folgenden Verbindungen zu den Truxillsäuren (E II 9, 686—691) ist nichts bekannt.

a) **o,o'-Dioxy-truxillsäure vom Schmelzpunkt 318°, α-Biscumarsäure, dimere Cumarsäure, Dicumarsäure**  $C_{18}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$  (H 570). Zur Konstitution vgl. DE JONG, R. 43, 318; v. WESSELY, FLAICHINGER, B. 75 [1942], 972. — F: 318° (Zers.) (DE JONG, R. 43, 319). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 250° oder mit Eisessig oder Acetanhydrid auf 210° α-Biscumarin (= Dicumarin von STRÖM; H 19, 181) (DE J.). Lagert sich bei der Kalischmelze in ε-Biscumarsäure (s. u.) um (DE J., R. 43, 320).

**α-Biscumarsäure-dimethyläther, Dimethyläther der Dicumarsäure**  $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$  (H 570). B. Durch Verseifung von α-Biscumarsäure-dimethyläther-dimethylester (DE JONG, R. 43, 319; C. 1923 III, 842). — F: 261—262°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 210° das Anhydrid des γ-Biscumarsäure-dimethyläthers (Syst. Nr. 2558). Gibt bei der Kalischmelze ε-Biscumarsäure.

**α-Biscumarsäure-dimethyläther-dimethylester**  $C_{22}H_{24}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Methylierung von α-Biscumarsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (DE JONG, R. 43, 319; C. 1923 III, 842; vgl. v. WESSELY, FLAICHINGER, B. 75 [1942], 973). — Nadeln (aus Äther, Alkohol oder Eisessig). F: 133° (DE J.), 133,5—135° (korr.) (v. W., Pl.). Ziemlich schwer löslich in Äther (DE J.).

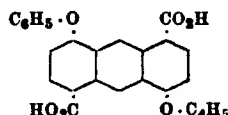
b) **o,o'-Dioxy-truxillsäure vom Schmelzpunkt 262°, ε-Biscumarsäure<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{16}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Beim Schmelzen von α-Biscumarsäure oder von α-Biscumarsäure-dimethyläther mit Kaliumhydroxyd (DE JONG, R. 43, 320). — Rhomben (aus Äther + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 262°<sup>1)</sup>.

c) **o,o'-Dioxy-truxillsäure, deren Dimethyläther bei 234° schmilzt, γ-Biscumarsäure**  $C_{18}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ .

**γ-Biscumarsäure-dimethyläther**  $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Das Anhydrid (Syst. Nr. 2558) entsteht beim Erhitzen von α-Biscumarsäure-dimethyläther mit Acetanhydrid auf 210°; man löst das Anhydrid in warmer Alkalilauge (DE JONG, R. 43, 319). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234°.

### 1) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$ .

**4,8-Diphenoxy-anthracen-dicarbonensäure-(1,5)**  $C_{22}H_{18}O_6$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4,8-Diphenoxy-anthrachinon-dicarbonensäure-(1,5) mit Zinkstaub und siedendem konzentriertem Ammoniak (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1429). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 344—345°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Pyridin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Sulfonsäure (Blättchen, löslich in Wasser). Bildet ein kristallinisches Pyridinsalz.

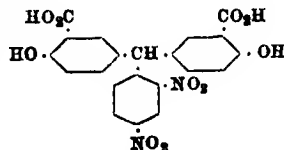


### m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$ .

**β-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure**  $C_{22}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus [3,4-Dimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol und Malonsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad (BALLON, A. ch. [9] 15, 84). — Krystalle (aus Benzol + Eisessig). F: 144° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther.

### n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$ .

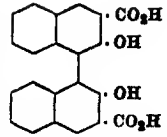
**2'',4''-Dinitro-4,4'-dioxy-triphenylmethan-dicarbonensäure-(3,3')**  $C_{21}H_{14}O_{10}N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2,4-Dinitro-benzaldehyd mit 2 Mol Salicylsäure in Eisessig + konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOWNBY, LOWY, Am. Soc. 45, 1063). — Gelbe Krystalle (aus Eisgeister). F: 268,5°. — Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalz sind rot und löslich in Wasser.



<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mitteilung (DE JONG, C. 1923 III, 842) wird die Säure als ζ-Biscumarsäure bezeichnet; als Schmelzpunkt wird 212° angegeben.

o) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_6$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{22}H_{14}O_6$ .

**2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{22}H_{14}O_6$ , s. nebenstehende Formel.



a) **Inaktive Form, dl-2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{22}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Eisenchlorid, am besten in neutraler wäßriger Lösung (STANLEY, ADAMS, *R.* 48, 1037). — Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). *F.*: 331—333° (korr.; Zers.). Löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in 80%iger Essigsäure. — Löst sich mit Hilfe von Brucin in die optischen Antipoden zerlegen.

**Diäthylester**  $C_{22}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Essigester). *F.*: 230—232° (korr.) (STANLEY, ADAMS, *R.* 48, 1037).

b) **Rechtsdrehende Form, d-2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{22}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* s. bei der linksdrehenden Form. — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 326—329° (korr.; Zers.) (STANLEY, ADAMS, *R.* 48, 1039).  $[\alpha]_D^{25}$ : +171,0° (Pyridin; c = 8).

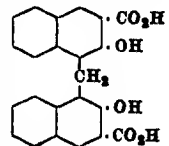
c) **Links-drehende Form, l-2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1,1')-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{22}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in absol. Alkohol; wiederholtes Umkrystallisieren des Niederschlags aus Pyridin ergibt das Brucinsalz der linksdrehenden Form, beim Einengen der Mutterlauge scheidet sich das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form aus (STANLEY, ADAMS, *R.* 48, 1038). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 326—329° (korr.; Zers.).  $[\alpha]_D^{25}$ : -171,9° (Pyridin; c = 9). — Wird beim Kochen mit Eisessig nicht verändert, beim Kochen mit verd. Kalilauge oder mit Alkohol + konz. Salzsäure teilweise racemisiert. — Brucinsalz  $2C_{22}H_{14}O_6 \cdot N_3 + C_{22}H_{14}O_6$ . Krystalle (aus Pyridin). *F.*: 244—246° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : -84,9° (Pyridin; c = 13). Schwer löslich in kaltem Pyridin.

**Diäthylester**  $C_{22}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Essigester). *F.*: 218—220° (korr.) (STANLEY, ADAMS, *R.* 48, 1039).  $[\alpha]_D^{25}$ : -134,0° (Pyridin; c = 6,5).

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{22}H_{16}O_6$ .

**2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan-dicarbonsäure-(3,3'), 3,3'-Dioxy-4,4'-methylendi-naphthoesäure-(2), Methylendi-β-oxynaphthoesäure**  $C_{22}H_{16}O_6$ , s. nebenstehende Formel (vgl. H 575).

a) Präparat von BRASS, SOMMER. Das Mol.-Gew. ist in Pyridin ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Durch Kondensation von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Formaldehyd in verd. Natronlauge (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 997). — Krystalle (aus wäßr. Pyridin). Zersetzt sich oberhalb 280° ohne zu schmelzen (B., S.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Chloroform, löslich in Nitrobenzol, leicht löslich in Pyridin (B., S.). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: B., S., *B.* 61, 995, 997. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 285° unter Bildung eines violetten Produkts, das sich teilweise in siedendem Eisessig mit rotvioletter Farbe löst. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge 3-Oxy-4-methyl-naphthoesäure-(2) und 3-Oxy-naphthoesäure-(2). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat (s. u.).



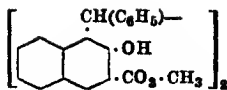
b) Präparat von HOSAEUS und STROHBACH (H 575). Ist wahrscheinlich nicht einheitlich (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 995). — Zersetzt sich von 280° ab unter Bildung eines violetten Produkts (B., S., *B.* 61, 997). Unlöslich in Nitrobenzol; verharzt beim Behandeln mit Nitrobenzol oder Pyridin (B., S.). Löst sich nicht acetylieren (B., S.). — Überführung in ein Harz: Höchster Farb., D.R.P. 386733; *C.* 1924 I, 2744; *Frdl.* 14, 1164. — Über Salze verschiedener Basen und Alkaloide vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 489726; *Frdl.* 16, 2490.

**2,2'-Diacetoxy-1,1'-dinaphthylmethan-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{22}H_{16}O_8 = CH_3[C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylendi-β-oxynaphthoesäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 140—150° (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 997). — Amorph (aus Eisessig durch Wasser gefällt). Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol.



p) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-46}O_6$ .

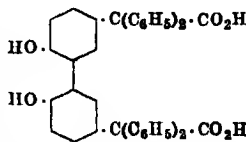
**1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-äthan**  $C_{28}H_{20}O_6$ , s. nebenstehende Formel (E I 283). *B.* Entsteht in guter Ausbeute bei mehrtägigem Schütteln von 3-Oxy-4-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (vgl. E I 283) mit Kupferpulver in Benzol unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit (REBEK, KRAMARSIC, *B.* 62, 486). — Blaßgelbe Prismen. *F.*: 223—224°. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Benzol weitgehend.



**1.2-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-äthan**  $C_{28}H_{20}O_{10}N_2$  =  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (REBEK, KRAMARSIC, *B.* 62, 486). — Intensiv orangefarbene Krystalle; die Farbe wird beim Aufbewahren heller. Schmilzt bei 185—195°. Leicht löslich in warmem Eisessig und kaltem Aceton, unlöslich in Methanol. Löst sich in Pyridin mit orangefarber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren teilweise.

q) Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-50}O_6$ .1. Oxy-carbonsäuren  $C_{40}H_{30}O_6$ .

**6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydryl]-diphenyl**  $C_{40}H_{30}O_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,1 Mol 2.2'-Dioxy-diphenyl und 2 Mol Benzilsäure bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol oder besser bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 263). — Gelbliche Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus wäbr. Alkohol oder wäbr. Aceton). Zersetzt sich bei 269—271°. Die wasserfreie Säure ist leicht löslich in kaltem Aceton, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Benzol. — Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd ab; aus dem beim Verdünnen der Lösung mit Wasser ausfallenden Reaktionsprodukt erhält man je nach der Art der Aufarbeitung 6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-diphenyl (E II 6, 1150), 3.3'-Difuchsonyl (E II 7, 814) oder ein als Difuchsonyltetrahydrat bezeichnetes Gemisch dieser beiden Verbindungen (vgl. E II 6, 1150).



**6.6'-Dimethoxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydryl]-diphenyl**  $C_{44}H_{34}O_6$  =  $[HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit 2.2'-Dimethoxy-diphenyl in Gegenwart von wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid in Benzol (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 271). — Schuppen (aus Pyridin durch Wasser und wenig Essigsäure). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 291°. In der Hitze sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, etwas leichter in Benzoesäure-äthylester. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (D: 1,84) auf 75° 6.6'-Dimethoxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-diphenyl (E II 6, 1150).

**6.6'-Dimethoxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -carbomethoxy-benzhydryl]-diphenyl**  $C_{44}H_{34}O_6$  =  $[CH_3 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Aus 6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydryl]-diphenyl und Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 264). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 260—261°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen braunstichig orangefarben.

2. Oxy-carbonsäuren  $C_{48}H_{38}O_6$ .

**4.4'-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester**  $C_{48}H_{38}O_6$  =  $[(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Umsetzung von Bis-[4-benzoyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Dioxan + Äther (WIRTIG, *Lmo.* B. 82, 1409). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 173,5—174,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief orange. — Gibt mit Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Acetylchlorid in Äther 4.4'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester. [FRÖLICH]

## 5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_8O_7$ .

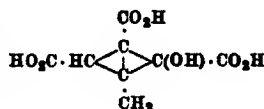
**2-Oxymethyl-cyclopropan-tricarbonensäure-(1.1.2)**  $C_7H_8O_7 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H \end{array}$ . B. Das Lacton (Syst. Nr. 2621) entsteht beim Erwärmen des Mono-  
 lactons der 1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (Syst. Nr. 2624) mit Salpeter-  
 säure (D: 1,4) (FEOFILAKTOW, Ж. 61, 1172; C. 1930 I, 1472).

#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_7$ .

**2-[1-Oxy-cyclohexyl]-äthan-tricarbonensäure-(1.1.2)**  $C_{11}H_{16}O_7 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen des  $\gamma$ -Lactons (Syst. Nr. 2621)  
 mit Ammoniak (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1326). —  $Ag_3C_{11}H_{16}O_7$ .

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$ .

**3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butanol-(2)-tricarbon-  
 säure-(1.2.4)**  $C_7H_8O_7$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Diäthylester des Lactons (Syst. Nr. 2621) durch Kochen mit  
 Alkalilauge (BREXLEY, THORPE, Soc. 117, 616). — Konnte nicht  
 isoliert werden. —  $Ag_3C_7H_8O_7$ .



### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$ .

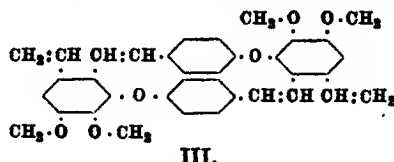
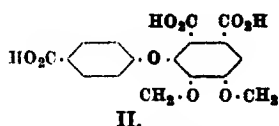
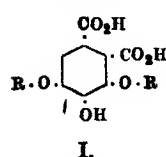
#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_7$ .

**1. 3.4.5-Trioxy-benzol-dicarbonensäure-(1.2), 3.4.5-Trioxy-phthalsäure**  
 $C_9H_8O_7$ , Formel I (R = H).

**4-Oxy-3.5-dimethoxy-phthalsäure**  $C_{10}H_{10}O_7$ , Formel I (R =  $CH_3$ ). B. Beim Aufbewahren  
 einer Lösung von [3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid in konz. Schwefelsäure (ALIMCHANDANI,  
 MELDRUM, Soc. 117, 970). — Krystalle (aus Wasser). F: 225—227° (Zers.). — Geht  
 beim Schmelzen in das Anhydrid über. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Syringasäure  
 (S. 340).

**3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure**  $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(CO_2H)_2$  (E I 264). F: 176—177°  
 (Zers.) (ALIMCHANDANI, MELDRUM, Soc. 117, 969; TSCHTSCHIBABIN, Mitarb., A. 469, 122;  
 vgl. s. HERZIG, A. 421, 287). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 3.4.5-Trimethoxy-  
 benzoessäure (A., M.).

**5.6-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonensäure-(2.3.4')**  $C_{17}H_{14}O_8$ , Formel II. B. Durch Ver-  
 seifen des Trimethylesters mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (FALTIS, FRAUENDORFER,  
 B. 63 [1930], 813). Neben anderen Produkten durch Oxydation der Verbindung  $C_{22}H_{22}O_8$



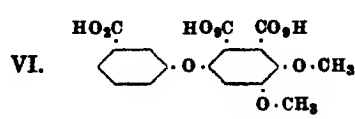
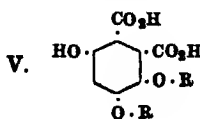
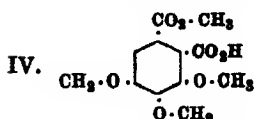
(Formel III; Syst. Nr. 2735) mit Permanganat, erst in Aceton, dann in Wasser (FA., NEUMANN,  
 M. 42, 330, 362). — Scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Wasser als Öl ab, das sehr langsam  
 zu Krystallen mit 1  $H_2O$  erstarrt. Das Hydrat existiert anscheinend in 2 dimorphen Formen;  
 die niedrigerschmelzende schmilzt bei normalem Erhitzen von 184—188° unter Wasserabgabe,  
 erstarrt bei dieser Temperatur sehr langsam wieder und zeigt dann den Schmelzpunkt des  
 Anhydrids (ca. 250°); die zweite Form zeigt bei sehr langsamem Erhitzen ohne sichtbare

Wasserabgabe zwischen 245° und 255° liegende Schmelzpunkte; Mischungen der beiden Formen wandeln sich langsam in die zweite Form um (FA., FR.; vgl. FA., N.). Gibt mit Eisenchlorid eine orangefelbe flockige Fällung (FA., N.; FA., FR.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 5.6-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4') (FA., N.). Gibt bei der Kalischnmelze 4-Oxy-benzoessäure, eine zwischen 206° und 220° schmelzende Trioxybenzoessäure (?) <sup>1)</sup> und eine geringe Menge bis 285° nicht schmelzender Krystalle (FA., N., M. 42, 335, 369). Spaltet bei längerem Erhitzen mit konz. Natronlauge auf dem Wasserbad eine Methylgruppe ab unter Bildung einer Säure C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (gelbliche Tafeln, die bei ca. 260° unter Zersetzung schmelzen). Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im Autoklaven auf 140—150°, Methylieren und Wiederverseifen mit Natronlauge entstehen geringe Mengen einer aus Wasser in Blätchen krystallisierenden Dicarbonssäure C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> vom Schmelzpunkt 192—196° (FA., N., M. 42, 341, 373).

**3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-1-methylester** C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, Formel IV. B. Durch Kochen von 2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoessäure-methylester mit Magnesiumspänen in Äther bei Gegenwart von Jod und nachheriges Einleiten von Kohlendioxid unter Kühlung (FEIST, DSCHU, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 29; C. 1927 II, 58). — Nadeln (aus Methanol). F: 138—141°.

**3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-dimethylester** C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Einw. von Diazomethan auf 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure (HERZIG, A. 421, 287; FEIST, DSCHU, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 28, 29; C. 1927 II, 58) oder auf 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-1-methylester (F., D.). — Krystalle (aus Äther). F: 64—65° (F., D.).

**5.6-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4')-trimethylester** C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus 5.6-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4') und Diazomethan in Äther (FALTIS, NEUMANN, M. 42, 367; FA., FRAUENDORFER, B. 63 [1930], 815). — Prismen (aus Methanol). F: 113—114° (FA., FR.). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol (FA., N.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 5.6-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(3.4') (FA., FR.).



**2. 3.4.6-Trioxo-benzol-dicarbonssäure-(1.2), 3.4.6-Trioxo-phthalsäure** C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, Formel V (R = H).

**6-Oxy-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Oxy-hemipinsäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, Formel V (R = CH<sub>3</sub>). B. Aus 6-Diazo-hemipinsäure beim Erwärmen mit Wasser auf 85—90° (FALTIS, KLOIBER, M. 53/54, 631). — Rötliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 194° bis 196°; zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 167°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Methanol ein Öl, das bei der Verseifung mit heißer Kalilauge 3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure gibt.

**3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H) (E I 284). B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 216—217° (FALTIS, KLOIBER, M. 53/54, 632).

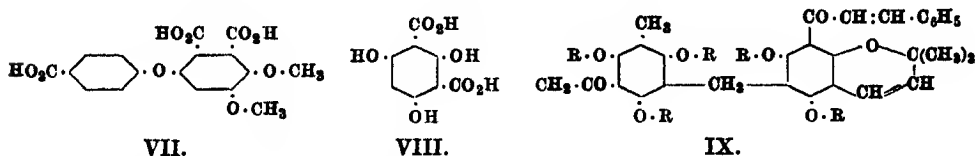
**4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.3')** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, Formel VI. B. Durch Verseifung des Trimethylesters (S. 406) mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (FALTIS, ZWERINA, B. 62, 1040). — Mikrokrystallines Pulver (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 179—183°, bei schnellem Erhitzen bei 185° unter Zersetzung. 1 g löst sich in 1000 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser. Gibt mit wäbr. Eisenchlorid-Lösung einen orangefelben Niederschlag. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3' oder 3.3'). Wird durch Kalischnmelze bei 212° unter Bildung von 3-Oxy-benzoessäure gespalten.

**4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4')** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, Formel VII auf S. 406. B. Durch Verseifung des Trimethylesters (S. 406) mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (FALTIS, ZWERINA, B. 62, 1038). — Krystalle mit 2 H<sub>2</sub>O. F: 242° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid einen orangefelben Niederschlag. — Geht bei 100° allmählich in 4.5-Dimethoxy-4'-carboxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.3)-anhydrid (Syst. Nr. 2568) über. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 4.5-Dioxy-diphenyläther-dicarbonssäure-(2.4' oder 3.4'). Wird durch Kalischnmelze bei 200—235° unter Bildung von 4-Oxy-benzoessäure gespalten.

<sup>1)</sup> Der entsprechende Trimethyläther schmilzt bei 141—143°. Entgegen der Annahme von FALTIS, NEUMANN (M. 42, 339) kann also nicht 2.3.5-Trioxo-benzoessäure vorliegen, deren Trimethyläther (S. 333) bei 101—102° bzw. bei 105° schmilzt.

**4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.3')-trimethylester**  $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 3-Oxybenzoesäure-methylesters mit 6-Brom-hempinsäure-dimethylester in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferacetat, erst längere Zeit auf 160—180°, dann auf 240° (FALTIS, ZWERINA, *B.* 62, 1039). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 111—112°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Methanol, Aceton und Petroläther.

**4.5-Dimethoxy-diphenyläther-tricarbonssäure-(2.3.4')-trimethylester**  $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung durch 3-stdg. Erhitzen auf 150—170° (FALTIS, KLOIBER, *M.* 53/54, 636; F., ZWERINA, *B.* 62, 1037). — Krystalle (aus Aceton oder Methanol + wenig Wasser). *F.*: 108—109° (F., Z.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (F., Z.).



**3. 2.4.6-Trioxo-benzol-dicarbonssäure-(1.3), 2.4.6-Trioxo-isophthalsäure, Phloroglucin-dicarbonssäure-(2.4)**  $C_6H_4O_7$ , Formel VIII.

**2 (oder 4) - Oxy - 4.6 (oder 2.6) - dimethoxy - isophthalsäure, Phloroglucin-dimethyläther-dicarbonssäure**  $C_{10}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2 (HO \cdot C_6H(CO_2H)_2)$ . *B.* Aus dem Diäthylester durch Kochen mit 4 Mol 1 n-Lauge, anfangs in Alkohol, dann in Wasser (LEUCHS, *A.* 460, 14). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). *F.*: 186—188° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Chloroform und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Spaltet beim Erhitzen mit Eisessig oder verd. Salzsäure Kohlendioxyd ab. Bei der Einw. von 2 n-Brom-Bromwasserstoffsäure auf eine Lösung in Eisessig bei 20° entsteht x-Brom-2(oder 4)-oxy-4.6 (oder 2.6)-dimethoxy-benzoesäure.

**2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure, Phloroglucin-trimethyläther-dicarbonssäure**  $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3 C_6H(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 4 Mol 1 n-Lauge anfangs in Alkohol, darauf in Wasser (LEUCHS, *A.* 460, 15). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Rottlerin-pentamethyläther (Formel IX,  $R = CH_3$ ; Syst. Nr. 2569) mit Permanganat in siedender neutraler Lösung (DUTT, *Soc.* 127, 2051; vgl. BROCKMANN, MAIER, *A.* 585 [1938], 166; MCGOOKIN, ROBERTSON, TITTSOR, *Soc.* 1939, 1582). — Nadeln (aus verd. Alkohol) (D.). Krystalle (aus heißem Wasser) (L.). Sintert von 250° an und zersetzt sich bei 260° (L.). *F.*: 248—255° (Zers.) (D.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform. Löslich in konz. Salpetersäure mit grüner Farbe, die in Blau umschlägt (L.). — Geht beim Erhitzen auf 240° in Phloroglucin-trimethyläther über (D.). Beim Behandeln einer Lösung in Eisessig mit 2 n-Brom-Bromwasserstoffsäure entsteht Dibromphloroglucin-trimethyläther (L.). —  $Ag_2C_{11}H_{10}O_7$  (D.).

**2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure, Triacetyl-phloroglucin-dicarbonssäure**  $C_{14}H_{12}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3 C_6H(CO_2H)_2$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation einer durch Acetylierung von Rottlerin (Formel IX,  $R = H$ ; Syst. Nr. 2569) mit siedendem Acetanhydrid und Pyridin erhaltenen, fälschlich als Heptaacetylrottlerin bezeichneten Verbindung vom Schmelzpunkt 165°<sup>1)</sup> mit Permanganat in neutraler Lösung (DUTT, *Soc.* 127, 2051). — Prismen. Schmilzt zwischen 260° und 270° unter Zersetzung. — Liefert beim Erhitzen auf 220° im Vakuum Phloroglucin-triacetat. Bei der Veresterung mit Alkohol entsteht 2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure-diäthylester (S. 407). —  $Ag_2C_{14}H_{12}O_{10}$ .

**2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure-dimethylester, Phloroglucin-trimethyläther-dicarbonssäure-dimethylester**  $C_{12}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3 C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Phloroglucin-dicarbonssäure-dimethylester (E I 285) durch Einw. von Diazomethan in Äther (LEUCHS, ZIENGL, *A.* 440, 151). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 120—121°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, heißem Methanol und Benzol, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Äther und kaltem Methanol, schwer in heißem Ligroin.

**2.4.6-Trioxo-isophthalsäure-diäthylester, Phloroglucin-dicarbonssäure-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_7 = (HO)_2 C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 577; E I 285). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Natriummalonester mit 1.2-Oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Syst. Nr. 2367) im Auto-

<sup>1)</sup> Ein Acetylrottlerin vom Schmelzpunkt 165° konnte nach dem Literatur-Schlusstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von HOFFMANN, FARI, *Ar.* 1933, 98; MCGOOKIN, REED, ROBERTSON, *Soc.* 1937, 749, 752; NARANG, RAY, ROY, *Soc.* 1937, 1863; BROCKMANN, MAIER, *A.* 585 [1938], 151 nicht wieder erhalten werden.

klaven auf 150° (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] 110, 120)<sup>1</sup>). — Beim Behandeln mit überschüssigem Diazomethan in Äther entsteht 2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester; bei der Einw. von 2,2 Mol bzw. 1,2 Mol Diazomethan erhält man neben geringen Mengen des Trimethyläthers Phloroglucin-dimethyläther-dicarbon säure-diäthylester bzw. Phloroglucin-monomethyläther-dicarbon säure-diäthylester (LEUCHS, DZENGL, *A.* 440, 151; *L.*, *A.* 460, 14). Beim Schütteln mit Dimethylsulfat in 1 n-Lauge bei 0° erhält man neben 2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester auch 1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dicarbon säure-(3.5)-diäthylester (?) sowie 6-Methyl-phloroglucin-dicarbon säure-(2.4)-diäthylester (*L.*, *D.*). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150—170° oder beim Kochen mit Benzoylchlorid in Ligroin in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester (*L.*, *A.* 460, 12).

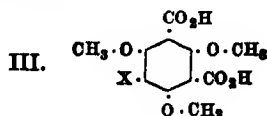
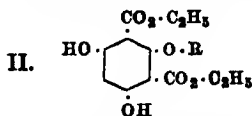
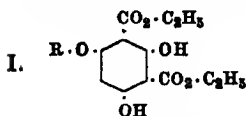
*E I 285, Z. 22 v. u. und Z. 18 v. u. statt „(Syst. No. 4331)“  
lies „(Syst. No. 4329; vgl. E I 27, 386)“.*

**2.4 (oder 4.6)-Dioxy-6 (oder 2)-methoxy-isophthalsäure-diäthylester, Phloroglucin-monomethyläther-dicarbon säure-diäthylester**  $C_{13}H_{16}O_7$ , Formel I oder II ( $R = CH_3$ ). *B.* Aus dem Monomethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylesters durch 20-stdg. Stehenlassen mit 1 n-Lauge bei 15° (LEUCHS, *A.* 460, 13). Neben wenig 2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester durch Einw. von 1,2 Mol Diazomethan auf die ätherische Lösung von 2.4.6-Trioxo-isophthalsäure-diäthylester zunächst bei 0°, später bei 15° (*L.*, *A.* 460, 15). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 107,5—108,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Die Lösung in konz. Salpetersäure ist anfangs rosa und wird dann rubinrot. — Beim Erwärmen mit 1 n-Natronlauge auf 100° entsteht Phloroglucin-monomethyläther (?).

**2 (oder 4) - Oxy - 4.6 (oder 2.6) - dimethoxy - isophthalsäure - diäthylester, Phloroglucin-dimethyläther-dicarbon säure-diäthylester**  $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2(C_6H)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von 1 n-Lauge auf den Dimethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester in Alkohol (LEUCHS, *A.* 460, 13). Neben wenig 2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester bei der Einw. von 2,2 Mol Diazomethan auf die ätherische Lösung von Phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester, anfangs bei 0°, dann bei 15° (*L.*, *A.* 460, 14). — Tafeln (aus Äther), Blättchen (aus Alkohol). *F:* 146—147°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

**2.4.6 - Trimethoxy - isophthalsäure - diäthylester**  $C_{15}H_{20}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (*E I 285*). *B.* Entsteht aus 2.4.6-Trioxo-isophthalsäure-diäthylester in guter Ausbeute, wenn man überschüssiges Diazomethan mit Äther bei 0° auf den festen Ester destilliert und dann das Reaktionsgemisch über Nacht bei 15° aufbewahrt (LEUCHS, DZENGL, *A.* 440, 151). — *F:* 90° bis 91°. Schwer löslich in warmem Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Alkohol, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

**2.4.6 - Triacetoxy - isophthalsäure - diäthylester**  $C_{18}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (*H 578*). *B.* Durch Verestern von 2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure (DUTT, *Soc.* 127, 2051). Durch Kochen von O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester mit Acetanhydrid und Natriumacetat (LEUCHS, *A.* 460, 12). — Blättchen (aus Äther). *F:* 96—98° (*L.*).



**2.4 (oder 4.6)-Dioxy-6 (oder 2)-benzoyloxy-isophthalsäure-diäthylester, O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester**  $C_{20}H_{24}O_8$ , Formel I oder II ( $R = C_6H_5 \cdot CO$ ). *B.* Durch Kochen von Phloroglucin-dicarbon säure-diäthylester mit Benzoylchlorid in Ligroin in Gegenwart von Eisenchlorid oder durch Erhitzen der Reaktionskomponenten ohne Lösungsmittel auf 150° bis 170° (LEUCHS, *A.* 460, 12). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). *F:* 137—138°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Aceton, ziemlich schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. — Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure-diäthylester.

**Monomethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylesters**  $C_{20}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der Einw. von Diazomethan in Äther, erst bei 0°, dann bei 20°, neben dem Dimethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylesters (LEUCHS, *A.* 460, 12). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). *F:* 116—118° (bisweilen 102—103°). Leicht löslich in Laugen. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Liefert bei längerer Einw. von 1 n-Lauge bei 15° Phloroglucin-monomethyläther-dicarbon säure-diäthylester (s. o.).

<sup>1</sup>) In dieser Arbeit ist der Ester noch irrtümlich als Phloroglucin-tricarbon säure-(2.4.6)-triäthylester aufgefaßt.

**Dimethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylesters**  $C_{21}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch aus dem Monomethyläther des O-Benzoyl-phloroglucin-dicarbon säure-diäthylesters durch Einw. von überschüssigem Diazomethan bei 20° (LEUCHS, A. 460, 13). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Äther). *F.*: 106° (L., A. 460, 12). Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von 1 n-Lauge in Alkohol Phloroglucin-dimethyläther-dicarbon säure-diäthylester (S. 407).

**5-Brom-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure, Bromphloroglucin-trimethyläther-dicarbon säure**  $C_{11}H_{11}O_7Br$ , Formel III auf S. 407 (X = Br). *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters mit 4 Mol 1 n-Lauge, anfangs in siedendem Alkohol, dann in siedendem Wasser (LEUCHS, A. 460, 16). — Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 165—173° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther, schwer in Chloroform. — Liefert bei der Vakuumdestillation Bromphloroglucin-trimethyläther.

**5-Brom-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, Bromphloroglucin-dicarbon säure-diäthylester**  $C_{11}H_{11}O_7Br = (HO)_2C_6Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 578). *F.*: 129° (LEUCHS, A. 460, 16).

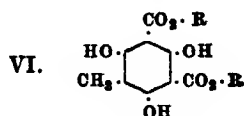
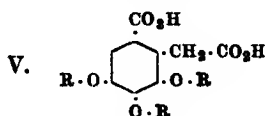
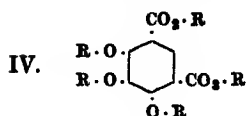
**5-Brom-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester, Bromphloroglucin-trimethyläther-dicarbon säure-diäthylester**  $C_{11}H_{11}O_7Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 5-Brom-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester in Äther anfangs bei 0°, dann bei 20° (LEUCHS, A. 460, 16). — Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 51°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien.

**5-Nitro-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure, Nitrophloroglucin-trimethyläther-dicarbon säure**  $C_{11}H_{11}O_9N$ , Formel III auf S. 407 (X = NO<sub>2</sub>). *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 4 Mol 1 n-Lauge, anfangs in Alkohol, dann in Wasser (LEUCHS, A. 460, 16). — Prismen (aus Toluol). *F.*: 132—135°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Äther und Chloroform. Gibt mit Eisenchlorid eine schwach braunviolette Färbung. — Zersetzt sich bei 180°.

**5-Nitro-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{11}H_{11}O_9N = (CH_3 \cdot O)_3C_6(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther bei 0° (LEUCHS, A. 460, 17). — Nadeln und Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 70—71°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{11}H_{11}O_9N = (HO)_2C_6(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 578). *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dioxy-2-oxo-5-oximino-1<sup>o</sup>-4-dihydro-isophthalsäure-diäthylester  $HO \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ \diagdown C(N \cdot OH) \cdot C(OH) \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. Nr. 1489) mit Salpetersäure (D: 1,38) (LEUCHS, A. 460, 24).

**5-Nitro-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{11}H_{11}O_9N = (CH_3 \cdot O)_3C_6(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Diazomethan in Äther, anfangs bei 0°, dann bei 20° (LEUCHS, A. 460, 16). — Gelbes Öl, das unter 15 mm Druck aus einem Bad von 250° destilliert werden kann.



**4. 4.5.6-Trioxy-benzol-dicarbon säure-(1.3), 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure**  $C_6H_4O_7$ , Formel IV (R = H).

**4.5.6-Trimethoxy-isophthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{14}O_7$ , Formel IV (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Aus 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure und Diazomethan in siedendem Äther (FEIST, AWK, B. 59, 176). — Krystalle (aus verd. Methanol). *F.*: 35—36° (korr.).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_4O_7$ .

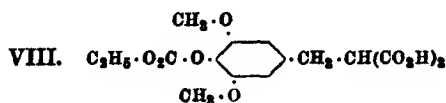
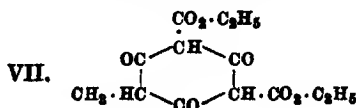
**1. 3.4.5-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 4.5.6-Trioxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 3.4.5-Trioxy-homophthalsäure**  $C_6H_4O_7$ , Formel V (R = H).

**4.5.6-Trimethoxy-2-carboxy-phenyllessigsäure, 3.4.5-Trimethoxy-homophthalsäure**  $C_{12}H_{14}O_7$ , Formel V (R = CH<sub>3</sub>). *B.* Durch Oxydation von 5.6.7-Trimethoxy-isocumarin (Syst. Nr. 2553) mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge (TSCHITSCHIBABIN, Mitarb., A. 469, 119). Beim Kochen von 5-Oxy-4.6-dimethoxy-phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 2626) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge in Stickstoffatmosphäre (TSCH., Mitarb.). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 146°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Die wäsr. Lösung gibt

mit Eisenchlorid einen braungelben Niederschlag. — Geht bei der Destillation im Vakuum in das Anhydrid über. Gibt mit Benzol eine in Wasser und siedendem Benzol fast unlösliche Krystallverbindung.

2. **2.4.6-Trioxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3)**, **2.4.6-Trioxy-5-methyl-isophthalsäure**, **6-Methyl-phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)**  $C_9H_8O_7$ , Formel VI (R = H).

**2.4.6-Trioxy-5-methyl-isophthalsäure-diäthylester**, **6-Methyl-phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester** bzw. **5-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester**  $C_{13}H_{16}O_7$ , Formel VI (R =  $C_2H_5$ ) bzw. VII. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester mit Dimethylsulfat in 1 n-Lauge bei 0° (LEUCHS, DZIENGL, A. 440, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Eisessig und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Petroläther. Leicht löslich in Lauge, sehr schwer in Sodälösung, unlöslich in Dicarbonat-Lösung. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunviolette Lösung.

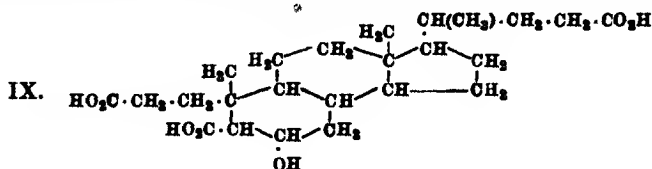


### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_7$ .

**3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzylmalonsäure**,  $\beta$ -[**3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-phenyl**]-isobernsteinsäure  $C_{12}H_{12}O_9$ , Formel VIII. *B.* Durch Hydrierung von 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzylidenmalonsäure (s. u.) bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Platin(IV)-chlorid in Wasser + Essigester bei 20° (SPÄTH, RÖDER, M. 43, 98). — Schmilzt bei 128° unter Kohlendioxydabspaltung. — Liefert beim Erhitzen auf 145° 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-hydrozimtsäure (S. 350).

### 4. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{22}O_7$ .

**6-Oxy-lithobiliansäure**  $C_{24}H_{22}O_7$ , Formel IX, und isomere Verbindungen (z. B. 7-Oxy-lithobiliansäure, 12-Oxy-lithobiliansäure) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



### d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_7$ .

1. **3.4.5-Trioxy-benzylidenmalonsäure**  $C_{10}H_8O_7 = 3^{4,5}(HO)_2C_6H_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzylidenmalonsäure**  $C_{12}H_{10}O_9 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-benzaldehyd mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (SPÄTH, M. 41, 279). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 216—217° (Zers.). — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 220—230° in 3.5-Dimethoxy-4-carbäthoxyoxy-zimtsäure über.

**3.4.5-Trioxy-benzylidencyanessigsäure**,  $\beta$ -[**3.4.5-Trioxy-phenyl**]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure, **3.4.5-Trioxy- $\alpha$ -cyan-zimtsäure**  $C_{12}H_8O_5N = (HO)_2C_6H_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch kurzes Behandeln des Äthylesters (S. 410) mit 4 Mol 2 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (ROSEN-MUND, BORN, A. 487, 130). — Blaugelbe Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 210—212° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, weniger leicht in Äther und Essigester, fast unlöslich in Chloroform und Petroläther. Wird durch Eisenchlorid dunkel gefärbt. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit Bleiacetat entsteht ein gelber amorpher Niederschlag.

**3.4.5-Triacetoxy-benzylidencyanessigsäure**  $C_{15}H_{13}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.4.5-Trioxy-benzylidencyanessigsäure und Acetanhydrid in Pyridin (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180°.

**3.4.5-Trioxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester**  $C_{15}H_{11}O_8N = (HO)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Gallusaldehyd auf Cyanessigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt kurz bei Siedetemperatur (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 138). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Äther, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt bei kurzer Einw. von 4 Mol kalter 2n-Natronlauge 3.4.5-Trioxy-benzylidencyanessigsäure, bei längerem Behandeln oder beim Erwärmen mit Natronlauge wird auch der Cyanrest verseift, und es entsteht eine unbeständige Dicarbonsäure.

**3.4.5-Triacetoxy-benzylidencyanessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{17}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 142° (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 139).

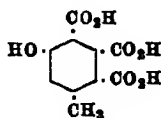
**3.4.5-Trioxy-benzylidencyanacetamid**  $C_{10}H_9O_8N_2 = (HO)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch kurzes Erwärmen von 3.4.5-Trioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril mit 38%iger Salzsäure auf dem Wasserbad und längeres Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 137). Durch Kondensation von Gallusaldehyd mit Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung (R., B.). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 268° (Zers.).

**3.4.5-Triacetoxy-benzylidencyanacetamid**  $C_{16}H_{14}O_8N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 3.4.5-Trioxy-benzylidencyanacetamid und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin in der Kälte (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 137, 138). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 210—211°.

**3.4.5-Trioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril**, **3.4.5-Trioxy- $\beta$ - $\beta$ -dicyan-styrol**, **3.4.5-Trioxy-styryldicyanid**  $C_{10}H_8O_8N_2 = (HO)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$ . B. Aus Gallusaldehyd und Malonitril in warmem Wasser (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 136). — Gelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 250° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die gelbe wäßrige Lösung wird durch verd. Natronlauge dunkelrot gefärbt. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 38%iger Salzsäure auf dem Wasserbad und längerem Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur 3.4.5-Trioxy-benzylidencyanacetamid.

**3.4.5-Triacetoxy-benzylidenmalonsäure-dinitril**  $C_{16}H_{12}O_8N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$ . B. Aus Triacetyl-gallusaldehyd und Malonitril in heißem Alkohol (ROSENMUND, BOEHM, A. 487, 136). Durch Behandeln von 3.4.5-Trioxy-benzylidenmalonsäure-dinitril mit Acetanhydrid und Pyridin (R., B.). — Krystalle. F: 139—140°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

**2. 6-Oxy-4-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3)**, **6-Oxy-4-methyl-hemimellitsäure**, **Cochenillesäure**  $C_{10}H_8O_7$ , s. nebenstehende Formel (H 581; E I 286). B. Aus 6-Brom-2.5.7.8-tetraoxy-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (E I 523) durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Mangan(II)-salzes (DIMROTH, SCHEURER, A. 399 [1913], 54).



**6-Methoxy-4-methyl-hemimellitsäure-1-monomethylester**, **Methylcochenillesäure-monomethylester**  $C_{11}H_{12}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 286). B. Aus 4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-benzoylameisensäure (E I 521) durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (DIMROTH, B. 43 [1910], 1399).

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_7$ .

**1. 2-[2-Oxy-phenyl]-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)**  $C_{11}H_{10}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**2-[2-Methoxy-phenyl]-1.1.2-tricyan-äthan**  $C_{11}H_8O_8N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN)_2$ . B. Durch kurzes Erwärmen von 2-Methoxy-benzylidenmalonsäure-dinitril mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (COBSON, STUGHTON, Am. Soc. 50, 2832). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser, Eisessig oder Alkoholen). F: 140,5—141° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, schwerer in Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich auch in schwachen Alkalien unter Salzbildung. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 2-Methoxy-phenylbernsteinsäure und eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich bei 197° zersetzt.



2. **2-[4-Oxy-phenyl]-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)**  $C_{11}H_{10}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

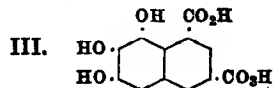
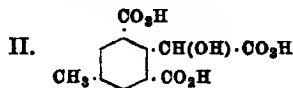
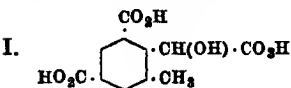
**2-[4-Methoxy-phenyl]-1.1.2-tricyan-äthan**  $C_{11}H_8ON_3 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN)_2$ .  
*B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2832). — Gelbliche Krystalle (aus tert. Amylalkohol). F: 122—122,5° (korr.). Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der vorangehenden Verbindung. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 4-Methoxy-phenylbernsteinsäure. —  $KCl_3 \cdot H_3ON_3$ . Zersetzt sich langsam in wäbr. Lösung. —  $AgC_{11}H_8ON_3$ . Lichtempfindlich.

3. **2-Oxy-2-phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2),  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha'$ -phenyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{10}O_7 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Trimethylester**  $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Umsetzung von Phenylglyoxylsäure-methylester mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart einiger Tropfen konz. Natriummethylat-Lösung bei 0° (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1985). — Frisken (aus Äther). F: 109—111°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Aceton und Eisessig. Sehr empfindlich gegen Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroychlorid im Rohr  $\beta$ -Phenyl-äthylen- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure-trimethylester.

**$\alpha'$ -Oxy- $\alpha'$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-dimethylester**  $C_{13}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-methylester und Cyanessigsäure-methylester analog der vorangehenden Verbindung (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1078, 1981). — Tafeln (aus Äther). F: 155°. Schwer löslich in Äther und Acetylchlorid, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Aceton und Methanol. — Ist in reinem Zustand beim Erhitzen für sich oder in Methanol oder Aceton beständig, zerfällt aber beim Erhitzen in Gegenwart von Spuren Alkali (Glasgefäß) oder bei der Vakuumdestillation teilweise in seine Komponenten. Geht beim Erhitzen mit Eisessig oder mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroychlorid oder beim Aufbewahren mit sehr verd. Natriummethylat-Lösung in  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-äthylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure-dimethylester (E II 9, 716) über.

4. **6 (oder 4)-Methyl-2.4 (oder 2.6)-dicarboxy-mandelsäure**  $C_{11}H_{10}O_7$ , Formel I oder II. *B.* Bei der Reduktion von 6 (oder 4)-Methyl-2.4 (oder 2.6)-dicarboxy-phenylglyoxylsäure mit überschüssigem 2½%igem Natriumamalgam in Wasser auf dem Wasserbad (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2437). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). F: 228°.



### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_7$ .

**2-[4-Methoxy-phenyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester, 4-Methoxy-hydrozimtsäure- $\beta$ -malonsäure-triäthylester**  $C_{19}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  
*B.* Bei 14-tägigem Stehenlassen von Malonester mit 4-Methoxy-zimtsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1660). — Gelbes viscoses Öl, das bei 12 mm Druck zwischen 225° und 240° siedet. — Liefert bei der Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge unter Abspaltung geringer Mengen 4-Methoxy-zimtsäure nicht näher beschriebene 2-[4-Methoxy-phenyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), die bei 130° in  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-glutarsäure übergeht.

### e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_7$ .

**6.7.8-Trioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.3)**  $C_{13}H_{12}O_7$ , Formel III. Diese Konstitution kommt nach WILSTÄTTER, HEISS (*A.* 433, 25) der H 479 als Purpurogallion-carbonsäure beschriebenen Verbindung zu<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zur Chemie des Purpurogallins vgl. aus neuerer Zeit BAERLTROP, NICHOLSON, *Soc.* 1948, 116; HAWORTH, MOORE, FAUSON, *Soc.* 1948, 1045.

## 2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_7$ .

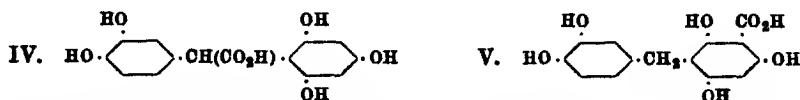
### 1. 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-diphenyllessigsäure $C_{14}H_{12}O_7$ , Formel IV.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-diphenyllessigsäure<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrylchlorid (E II 6, 1153) mit Magnesium in Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kalter Salzsäure (NIEBENSTEIN, *Soc.* 117, 979). — Nadeln (aus Wasser). F: 150—151° (Zers.).

Chlorid  $C_{14}H_{11}O_6Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH(COCl) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (NIEBENSTEIN, *Soc.* 117, 1153). — Nadeln (aus Benzol). F: 76,5°. — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther Chlormethyl-[2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-benzhydryl]-keton (E II 8, 577).

### 2. 3.4.3'.4'- $\alpha$ -Pentaoxy-diphenyllessigsäure, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzilsäure $C_{14}H_{12}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzilsäure, Veratrilsäure  $C_{18}H_{20}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_2C(OH) \cdot CO_2H$  (E I 287). B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Kalischmelze von Veratril (E II 8, 578) (VANZETTI, *G.* 57, 168). Zur Bildung aus Veratril durch Einw. von alkoh. Kalilauge vgl. V. — Krystallisiert wasserfrei in Warzen vom Schmelzpunkt ca. 85° (V.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (V.). — Oxydiert sich in wäbr. Lösung leicht unter Bildung von 2.3.6.7-Tetramethoxy-fluorenol (E II 8, 545) (V.; vgl. OLIVERIO, *Rend. Fac. Sci. Cagliari* 4 [1934], 126; C. 1935 II, 3651; DREYFUSS, *Rend. Fac. Sci. Cagliari* 4, 135; C. 1935 II, 3652).



### 3. 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_7$ , Formel V.

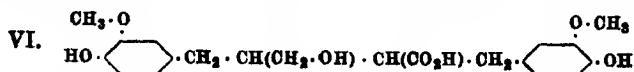
2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3)  $C_{14}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan (E II 6, 1154) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (NIEBENSTEIN, *Soc.* 117, 795; DEAN, *N., Am. Soc.* 46, 2803). — Nadeln (aus Wasser). F: 106° (Zers.).

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3)-methylester  $C_{20}H_{24}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Diazomethan in Äther (NIEBENSTEIN, *Soc.* 117, 976). — Nadeln (aus Benzol). F: 81° (Zers.).

## 3. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_7$ .

3-Oxymethyl-1.4-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]-buttersäure  $C_{18}H_{20}O_7 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

3-Oxymethyl-1.4-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -divanillyl-buttersäure, Matairesinolsäure  $C_{20}H_{24}O_7$ , Formel VI. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BRIGGS, FRAX, WOOLLOXALL, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 69, 64; C. 1935 II, 2963; vgl. a. HAWORTH, RICHARDSON, *Soc.* 1935, 633. — B. Durch Lösen des Lactons (Matairesinol;



Syst. Nr. 2568) in kalter Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (EASTERFIELD, BEE, *Soc.* 97 [1910], 1031). — Kristalle mit 3 H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). Schrumpft bei 78° und schmilzt unvollständig bei 81° unter Lactonbildung (B., P., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in Ammoniak und Sodalösung (EA., BEE). Die wasserhaltige Säure zeigt  $[\alpha]_D^{25} = -30,4^{\circ}$  (Aceton; c = 14) (EA., BEE). — Geht beim Kochen einer wäbr. Lösung oder beim Ansäuern einer alkal. Lösung mit Salzsäure in Matairesinol über (EA., BEE). — Die Salze sind mit Ausnahme der Schwermetallsalze leicht löslich in Wasser; das Calciumsalz ist schwer löslich, das Bariumsalz leicht löslich in Alkohol (EA., BEE).

<sup>1)</sup> Wird von NIEBENSTEIN (*Soc.* 117, 979) als identisch mit der E II 6, 1154, Z. 6 v. o. aufgeführten Verbindung  $C_{20}H_{24}O_7$ , angesehen.

<sup>2)</sup> Im Original ist für  $[\alpha]_D$  irrtümlich  $-3,04^{\circ}$  angegeben (BEILSTEIN-Redaktion).

**3-Oxymethyl-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-4-[3,4-dimethoxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -vanillyl- $\beta$ -veratryl-buttersäure, Arctigeninsäure  $C_{21}H_{20}O_7$ , Formel VII. Die Konstitution ergibt sich aus der von OMAKI (*J. pharm. Soc. Japan* 56, 180; 57, 22; *C.* 1937 I, 2994, 3970) für Arctigenin (Syst. Nr. 2568) angegebenen Formel. — B. Aus Arctigenin durch**

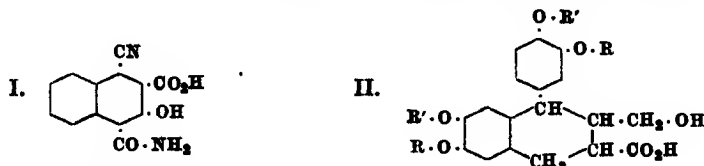


Lösen in alkoh. Kalilauge (SHINODA, KAWAGOME, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 94; *C.* 1929 II, 1547) oder durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad (O., *J. pharm. Soc. Japan* 55, 159; *C.* 1935 II, 3664) und Fällen mit Essigsäure. — Schuppen. F: 117—118° (SH., K.), 131° (O.). — Geht beim Umkrystallisieren aus Essigsäure wieder in Arctigenin über (SH., K.; O., *J. pharm. Soc. Japan* 55, 159; *C.* 1935 II, 3664).

### f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_7$ .

**3-Oxy-naphthalin-tricarbonsäure-(1.2.4)-amid-(4)-nitril-(1), 4-Cyan-naphthol-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-amid-(1)  $C_{15}H_{10}O_7N_2$ , Formel I. B. Durch 10-tägiges Aufbewahren von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-o-phenylendiessigsäure-dinitril mit Natriummalonester in Alkohol + Äther bei 0° (CHALLENGER, INGOLD, *Soc.* 123, 2078). — Zimtfarbendes Pulver (aus Benzol). Gibt mit Eisenchlorid eine olivbraune Färbung. — Geht bei der Destillation mit Natronkalk in  $\beta$ -Naphthol über. Liefert bei längerem Kochen mit Salzsäure 3-Oxy-naphthoesäure-(1)-amid.**



#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_7$ .

**$\beta$ -[2,4-Dimethoxy-phenyl]- $\beta$ -[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure  $C_{30}H_{22}O_7 =$   
 $\begin{matrix} \beta\text{-}(\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \\ \beta\text{-}(\text{CH}_2 \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Behandeln von 7-Oxy-4-[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-cumarin (Syst. Nr. 2568) mit überschüssigem Dimethylsulfat und Natronlauge (BARGELLINI, GRIPPA, *G.* 57, 141). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—158° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.**

#### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_7$ .

**7-Oxy-6-methoxy-2-oxymethyl-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-tetralin-carbonsäure-(3), Sulfitlaugeoxysäure  $C_{20}H_{22}O_7$ , Formel II (R =  $\text{CH}_3$ , R' = H)<sup>1)</sup>. B. Beim Ansäuern einer Lösung von Sulfitlauge lacton (Conidendrin; Syst. Nr. 2568) in Alkalilauge mit Essigsäure (HOLMBERG, *B.* 54, 2395; *Svensk kem. Tidskr.* 32, 63; *C.* 1920 IV, 753). — Nadeln (aus Wasser). Sintert oder schäumt bei ca. 185° und schmilzt dann wie das Lacton. In Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als das Lacton, mäßig löslich in Aceton.  $[\alpha]_D^{25}$ : +75,0° (Aceton; c = 3);  $[\alpha]_D^{20}$ : +97° (ca. 0,1 n-Natronlauge; c = 3);  $[\alpha]_D^{25}$ : +36° (1 n-Kalilauge; c = 7). — Eine Natriumsalz-Lösung gibt mit verd. Metallsalz-Lösungen gallertartige oder körnige Fällungen. —  $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7)_2$ . Nadeln.**

**Höher schmelzende 6,7-Dimethoxy-2-oxymethyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-tetralin-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Dimethylsulfitlaugeoxysäure  $C_{22}H_{24}O_7$ , Formel II (R und R' =  $\text{CH}_3$ ). B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -Dimethylsulfitlauge lacton (Syst. Nr. 2568) mit verd. Alkalilauge und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Essigsäure oder Schwefelsäure (HOLMBERG, SJÖBERG, *B.* 54, 2410). — Krystalle (aus Alkohol). Enthält lufttrocken wechselnde Mengen Wasser. Schmilzt unter Aufschäumen zwischen 150° und 156°, wird wieder fest und schmilzt erneut wie das Lacton bei 178—180°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +38,9° (Aceton; c = 1,5). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, schwer in kaltem Alkohol, löslich in Aceton. — Eine Natriumsalz-Lösung gibt mit verd. Metallsalz-Lösungen gallertartige oder körnige Fällungen (H., SJ.). — Natriumsalz. Feine Nadeln. —  $\text{Ba}(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_7)_2$ . Feine Nadeln.**

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] ERDTMAN, *A.* 513 [1934], 229; HAWORTH, SHELDRICK, *Soc.* 1935, 636.

Niedrigerschmelzende 6.7-Dimethoxy-2-oxymethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetralin-carbonsäure-(3),  $\beta$ -Dimethylsulfitlaugenoxysäure  $C_{23}H_{23}O_7$ , Formel II auf S. 413 (R und R' =  $CH_3$ ). B. Bei gelindem Erwärmen von  $\beta$ -Dimethylsulfitlaugenlacton (Syst. Nr. 2568) mit 0,5 n-Natronlauge oder von  $\alpha$ -Dimethylsulfitlaugenlacton mit Natriumäthylat-Lösung und folgendem Ansäuern der Reaktionsgemische (HOLMBERG, SÖDBERG, B. 54, 2414). — Tafeln mit  $3\frac{1}{2} H_2O$  (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei ca. 95° zu einer trüben Schmelze, die bei fortgesetztem Erhitzen zunächst klar wird, später wieder erstarrt, um bei 155° erneut zu schmelzen.  $[\alpha]_D^{25}$ : +52,6° (Aceton; c = 3). In Alkohol und Aceton leichter löslich als die  $\alpha$ -Säure. — Regeneriert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol leicht das  $\beta$ -Lacton.

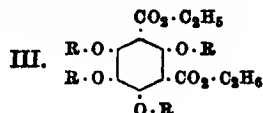
Amid der „Sulfitlaugenoxysäure“  $C_{20}H_{23}O_5N =$   
 $CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \begin{cases} CH(C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases}$  B. Beim Behandeln von Sulfitlaugenlacton (Syst. Nr. 2568) mit konz. Ammoniak (HOLMBERG, B. 54, 2398; *Svensk kem. Tidscr.* 82, 65; C. 1920 IV, 753). — Krystallpulver. Schmilzt bei 139—140° und schäumt bei 143° auf. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; leicht löslich in Kalilauge.  $[\alpha]_D^{25}$ : +85° (Aceton; c = 1,7). — Beim Erhitzen einer alkal. Lösung auf dem Wasserbad wird Ammoniak entwickelt.

## 6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_8$ .

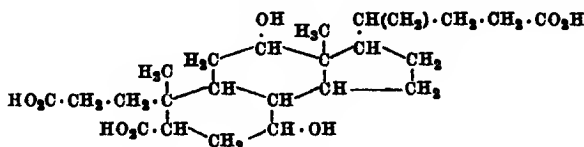
2.4.5.6-Tetraoxy-benzol-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester, Tetraoxy-isophthalsäure-diäthylester  $C_{12}H_{14}O_8$ , Formel III (R = H) (E I 288). Liefert bei längerem Erwärmen mit Ammoniumacetat in Eisessig auf 100° 1.3.6.8-Tetraoxy-phenoxazin-tetracarbonsäure-(2.4.5.7)-tetraäthylester (Syst. Nr. 4329) (LEUCHS, A. 460, 11, 31).



2.4.5.6-Tetramethoxy-benzol-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester, Tetramethoxy-isophthalsäure-diäthylester  $C_{14}H_{22}O_8$ , Formel III (R =  $CH_3$ ). B. Durch Einw. von Diazomethan auf 2.4.5.6-Tetraoxy-isophthalsäure-diäthylester in Äther, zunächst bei 0°, dann bei 20° (LEUCHS, A. 460, 17). — Krystalle (aus Ligroin), Tafeln oder Säulen (aus Petroläther). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Petroläther.

#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{38}O_8$ .

7.12-Dioxy-lithobilansäure  $C_{24}H_{38}O_8$ , s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

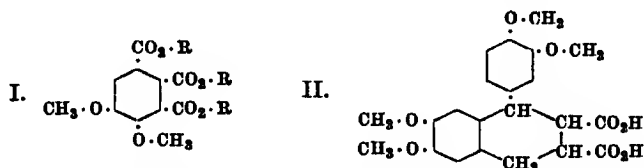


### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_8$ .

4.5-Dimethoxy-benzol-tricarbonensäure-(1.2.3), 4.5-Dimethoxy-hemimellitsäure  $C_{11}H_{10}O_8$ , Formel I (R = H). B. Man trägt eine mit eiskalter 0,2 n-Kalilauge vorsichtig neutralisierte wässrige Suspension von 6-Diazo-hemipinsäure allmählich in 60—70° warme Kaliumkupfer (I)-cyanid-Lösung ein, erhitzt noch  $\frac{1}{2}$  Stde., säuert nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure an und kocht zur Verseifung des entstandenen Nitrils  $1\frac{1}{2}$  Stdn. (FALTIS, KLOIBER, B. 62, 1043; M. 53/54, 622). Bei der Oxydation von Laurotetanin (Syst. Nr. 3176) mit Permanganat in alkal. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (GOUZET, *Bull. Jardin bot. Buit.* [3] 8, 197; C. 1921 III, 346; SPATH,

STRAUHAL, *B.* 61, 2399). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 160—162° (Zers.); bei sehr langsamem Erhitzen erweicht die Substanz bei 175° und schmilzt wie das Anhydrid bei 177—178° (F., K., *B.* 62, 1044). — Geht beim Erhitzen auf 120—130° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2626) über (F., K., *B.* 62, 1044); beim Erhitzen über 250° entsteht daneben Metahemipinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2553) (G.; Sr., Str.; F., K., *B.* 62, 1045). —  $\text{Ca}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. Löslichkeit in heißem und kaltem Wasser: ca. 0,7 g pro Liter (F., K., *B.* 62, 1044). —  $\text{Ca}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Sehr hygroskopisch. Nimmt nach längerem Aufbewahren an der Luft fast 5  $\text{H}_2\text{O}$  auf (F., K., *B.* 62, 1044).



Trimethylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Formel I (R =  $\text{CH}_3$ ). *B.* Durch Methylieren von 4.5-Dimethoxy-hemimellitsäure mit Diazomethan (FALTIS, KLOIBER, *B.* 62, 1044). — Stark lichtbrechende Krystalle (aus Petroläther). F: 86—87°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. In 1 Liter siedendem Petroläther lösen sich ca. 2 g.

## 2. Oxy-carbonsäuren $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$ .

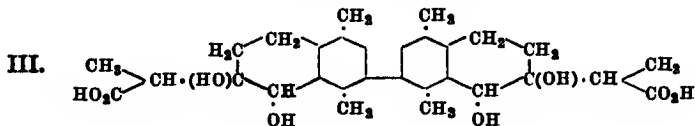
2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propan-tricarbonensäure-(1.1.3)-triäthylester, 3.4-Dimethoxyhydrozimtsäure- $\beta$ -malonsäure-triäthylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Bei 14-tägigem Stehenlassen von Malonester mit 3.4-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1661). — Sehr viscose, schwach grün fluoreszierende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{14}$ : 245—248°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge neben geringen Mengen 3.4-Dimethoxy-zimtsäure nicht näher beschriebene 2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propan-tricarbonensäure-(1.1.3), die bei 130° in  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-glutarsäure übergeht.

## c) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_8$ .

6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetralin-dicarbonensäure-(2.3)  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , Formel II. Zur Konstitution vgl. ERDTMAN, *A.* 513 [1934], 232. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dimethylsulfitlauge-lacton (Syst. Nr. 2568) mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *Ann. Acad. Sci. fern.* [A] 29, Nr. 6, S. 14; *C.* 1927 II, 2302). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193—194°.  $[\alpha]_D$ : +36,9° (Aceton;  $c = 3,2$ ). —  $\text{BaC}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

## d) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-22}\text{O}_8$ .

7.8.7'.8' - Tetraoxy - 1.4.1'.4' - tetramethyl - 5.6.7.8.5'.6'.7'.8' - oktahydro - dinaphthyl - (2.2') - di - [ $\alpha$ -propionsäure] - (7.7'), Artemisensäure  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_8$ ,



Formel III<sup>1)</sup>. *B.* Entsteht in Form von Salzen bei mehrstündigem Erhitzen von Artemison (Syst. Nr. 2642) mit alkoh. Natronlauge oder mit Barytwasser (BERTOLO, RANFALDI, *G.* 35 II [1905], 239). — Unbeständig; geht beim Aufbewahren in Isoartemison über. — Natriumsalz.

<sup>1)</sup> So formuliert in Analogie zu Santononsäure und Isosantononsäure (H 10, 573; 19, 184 Anm.) auf Grund einer nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] erschienenen Arbeit von TERTWEILER, ENGEL, WEDDKIND, *A.* 492 [1932], 105 über die Konstitution des Artemisins.

Zerfließliche Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Ziemlich lichtbeständig, besonders in trockenem Zustand. Löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in wasserfreien Lösungsmitteln. — Bariumsalz  $\text{BaC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. — Über weitere Salze vgl. B., R.

### e) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-24}\text{O}_8$ .

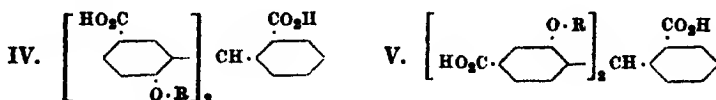
2'.4'.6'.2''.4''.6''-Hexamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4)  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8 =$   $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucintrimethyläther und Terephthalaldehydsäure in Alkohol (LUND, Soc. 1928, 1572). — Krystalle (aus Toluol). F: 258—260° (korr.). Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei längerem Stehenlassen mit Blei(IV)-acetat in Eisessig, zunächst bei 50°, später bei Zimmertemperatur 2'.4'.6'.2''.4''.6''-Hexamethoxy- $\alpha$ -acetoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) (S. 418).

### f) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-28}\text{O}_8$ .

#### Oxy-carbonsäuren $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8$ .

1. 6'.6''-Dioxy-triphenylmethan-tricarbonensäure-(2.3'.3'')  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Formel IV (R = H).

6'.6''-Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonensäure-(2.3'.3''), Anissäurephthalin  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , Formel IV (R =  $\text{CH}_3$ ). B. Durch Oxydation von 6'.6''-Dimethoxy-3'.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 323) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (WEISS, KNAPP, M. 50, 395). — Nadeln (aus Eisessig). F: 318—320° (geringe Zersetzung). — Liefert bei längerer Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 4-Methoxy-10-[6-methoxy-3-carboxy-phenyl]-anthranol-(9)-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 1482).



2. 2'.2''-Dioxy-triphenylmethan-tricarbonensäure-(2.4'.4'')  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Formel V (R = H).

2'.2''-Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonensäure-(2.4'.4'')  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , Formel V (R =  $\text{CH}_3$ ). B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEISS, KNAPP, M. 50, 14). — Amorph. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200° 4-Methoxy-10-[2-methoxy-4-carboxy-phenyl]-anthron-(9)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1482). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

### g) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-34}\text{O}_8$ .

1.1.2.2-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-1.2-dicyan-äthan, Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril, Tetra-p-anisyl-bernsteinsäuredinitril  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4 =$   $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$ . B. Durch Kochen von 4.4'-Dimethoxy-diphenyl-acetonitril mit Kaliumferricyanid in 15%iger Natronlauge (LÖWENBERG, GAGABIN, B. 58, 2843). — Krystalle (aus Benzol oder Pyridin). Schmilzt unter Rotfärbung zwischen 220° und 240° (L., G.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Benzol-Kohlenwasserstoffen, leichter in heißem Pyridin (L., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe (L., G.). Die Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig färben sich beim Erwärmen auf 60—80° rot und fluorescieren intensiv gelb; beim Erkalten werden sie wieder farblos (L., G.). Die feste Substanz färbt sich unter 3000 Atm. Druck gelb (L., SCHMIDT, B. 66, 1856). — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Pyridin 4.4'-Dimethoxy-diphenylacetonitril zurück (L., G.).

## 7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$ .

#### 1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_9$ .

**Cyclopentanol-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)-essigsäure-(3)**  $C_{10}H_{12}O_9 =$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CH(CO_2H) \left\{ \begin{array}{l} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ HO \cdot HC \cdot CH(CO_2H) \end{array} \right\} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt der E I 9, 434 als Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3)(?) beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, PAREKH, SHOPPE, Soc. 1926, 146, 151).

#### 2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_9$ .

**1-[1-Oxy-cyclopentyl]-1.2-dicyan-äthan-dicarbonsäure-(1.2),  $\alpha$ -[1-Oxy-cyclopentyl]- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{14}O_8N_2 =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \left\{ \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \right\} C(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B.  
 Bei kurzem Kochen von 3.3-Tetramethylen-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 3 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1836). — Tafeln (aus Wasser). F: 188° (Zers.).

#### 3. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_9$ .

**1-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)**  
 $C_{13}H_{18}O_9 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**1-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-1.2-dicyan-äthan-dicarbonsäure-(1.2),  $\alpha$ -[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-bernsteinsäure**  $C_{13}H_{16}O_8N_2 =$   
 $H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1836). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.).

**2. 1-[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)**  
 $C_{13}H_{18}O_9 = CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**1-[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-1.2-dicyan-äthan-dicarbonsäure-(1.2),  $\alpha$ -[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-bernsteinsäure**  $C_{13}H_{16}O_8N_2 =$   
 $CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1836). — Prismen (aus Wasser). F: 207° (Zers.).

### b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_9$ .

**3-Oxy-3-benzyl-1.2-dicyan-butan-dicarbonsäure-(1.2),  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-Isopropyl]- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-bernsteinsäure**  $C_{14}H_{14}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2)(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 3 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1833). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 203° (Zers.).

### c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_9$ .

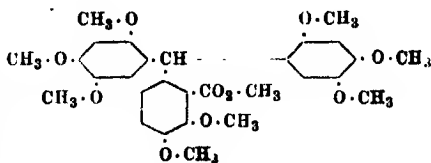
**2'.4'.6'.2''.4''.6''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)**  $C_{28}H_{22}O_{11} =$   
 $[(CH_3)_2O]_6C_6H_2[C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]$ . B. Das Perchlorat entsteht aus der folgenden Verbindung und Überchlorsäure in Chloroform + Äther (LUND, Soc. 1928, 1573). — Perchlorat  $C_{28}H_{22}O_8 \cdot ClO_4$ . Violette Blättchen. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen.

2'.4'.6'.2''.4''.6''-Hexamethoxy- $\alpha$ -acetoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4)  $C_{27}H_{30}O_{10}$   $[(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4]_3C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln von 2'.4'.6'.2''.4''.6''-Hexamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) mit Blei(IV)-acetat in Eisessig, zunächst bei 50°, später bei Zimmertemperatur (LUND, Soc. 1928, 1573). — Schwarzviolett Pulver (aus Chloroform + Äther). Löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Äther. Die Lösungen sind tiefviolett, nur die äther. Lösung ist farblos, färbt sich aber beim Schütteln mit Wasser.

## 8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

### Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_{10}$ .

3.4.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Oktamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester  $C_{29}H_{34}O_{10}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von Opiansäure-methylester (Syst. Nr. 1432) mit 2 Mol Oxyhydrochinon-trimethyläther in 73%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SZÉKI, B. 62, 1375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Ist gegen siedende verdünnte Alkalien beständig.



## 9. Oxy-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

### Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{11}$ .

5-Methoxy-cyclohexadien-(2.5)-tetracarbonsäure-(1.2.3.6)-essigsäure-(1)-pentaäthylester (?), 5-Methoxy-1.2.3.6-tetracarbäthoxy- $\Delta^{2.5}$ -cyclohexadienylessigsäure-äthylester (?)  $C_{25}H_{30}O_{11} = H_2C \begin{matrix} \diagup C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \diagdown \\ \diagdown C(O \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \diagup \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 (?) \\ \diagdown CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . B. Durch Erhitzen von Aconitinsäure-triäthylester mit Natriumäthylat und überschüssigem Methyljodid in absol. Alkohol, anfangs auf dem Wasserbad, dann unter Druck auf 115—120° (URUSHIBARA, Bl. chem. Soc. Japan 3, 218; C. 1929 I, 56). — Viscoses, fluoresciorendes Öl.  $K_{p1}$ : 225—230°. Unlöslich in wäbr. Alkali.

## 10. Oxy-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.

### Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{13}$ .

Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-tetraäthylester-(1.1.2.2)-essigsäure-(3)  $C_{20}H_{28}O_{13} = \begin{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH(OH) : \diagup CH(CO_2H) \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der E I 9, 443 als Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)  $C_{20}H_{28}O_{13}$  beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 145, 151).

Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-essigsäure-(3)-hexaäthylester  $C_{24}H_{38}O_{13} = \begin{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH(OH) : \diagup CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der E I 9, 443 als Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)-hexaäthylester  $C_{24}H_{38}O_{13}$  beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 145, 151). [GRIMM]

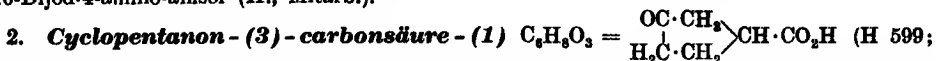


## K. Oxo-carbonsäuren.

## 1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_3$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_5H_8O_3$ .

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. Cyclopenten-(1)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_8H_{12}O_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $\begin{array}{c} H_2C \cdot C(OH) \\ | \\ H_2C - CH_2 \end{array} \text{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 597; E I 291). Enthält im Gleichgewicht 4,5% Enol (DIECKMANN, *B.* 55, 2483). Der Enolgehalt einer ca. 1%igen Gleichgewichtslösung beträgt in Methanol 3,4%, in Alkohol 6,4%, in Benzol 9,2%, in Hexan 31% (D.). Die Enolform wird in nahezu reinem, kristallisiertem Zustand durch langsames Eintragen des in verd. Kalilauge gelösten Gleichgewichtsesters in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure erhalten und geht beim Aufbewahren innerhalb von 24 Stdn. in den flüssigen Gleichgewichtsester über (D.). — Zur Darstellung durch Einw. von Natrium oder Natriumamid auf Adipinsäurediäthylester vgl. ZELINSKY, USCHAROW, *Bl.* [4] 35, 484; *Ж.* 56, 67; HALLEB, CORNUBERT, *C. r.* 179, 316; *Bl.* [4] 39, 1626; VAN RYSELBERGE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 12, 173; *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 313; *C.* 1926 II, 1846; LINSTAD, MEADE, *Soc.* 1934, 940; PINKNEY, *Org. Synth.* 17 [1937], 30. — Erstarrt bei tiefer Temperatur glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 507; *C.* 1928 I, 27).  $K_{p_{25}}$ : 117° (korr.) (H., C.);  $K_{p_{13}}$ : 103° (VAN R.);  $K_{p_{11}}$ : 103° (D.).  $D_4^{20}$ : 1,0798;  $n_D^{20}$ : 1,4519 (VAN R.). — Wird beim Behandeln mit Natrium in absol. Alkohol bei 120—130° zu 1-Oxymethyl-cyclopentanol-(2) reduziert (Z., U.). Die Natriumverbindung gibt beim Kochen mit Allylbromid 1-Allyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $\alpha$ -Allyl-adipinsäure-diäthylester ( $K_{p_{13}}$ : 148—149°), der durch Kondensation in Gegenwart von Natrium in 3-Allyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester übergeht (STÄUNINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 446). Liefert beim Aufbewahren mit Anilin im Exsikkator über Calciumchlorid 2-Anilino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 1652) (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* 1929, 1982; vgl. LINSTAD, WANG, *Soc.* 1937, 810); beim Kochen mit Anilin entsteht Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (BL., PE., PL.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in verd. Kalilauge (MANSKE, ROBINSON, *Soc.* 1927, 241) oder in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung und nachfolgendes Aufbewahren oder Erwärmen mit 5%iger Natronlauge (KALB, SCHWEIZER, SCHIMPF, *B.* 59, 1859) bildet sich das Phenylhydrazon des 1-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1,4)-äthylesters-(1) bzw. der freien Dicarbonsäure; reagiert analog mit diazotiertem 4-Jod-anilin und p-Anisidin (KALB, Mitarb., *B.* 59, 1864; BARRETT, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 1929, 2943). Bei der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung erhält man 1-[4-Nitro-benzolazo]-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester; reagiert analog mit 3,4,5-Trijod-benzoldiazoniumnitrat und mit diazotiertem 2,6-Dijod-4-amino-anisol (K., Mitarb.).



E I 291). *B.* Durch Kochen des zugehörigen Äthylesters oder des Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylesters (?) mit 10%iger Schwefelsäure (INGOLD, THORPE, *Soc.* 119, 497, 501). —  $AgC_5H_7O_3$ .

Äthylester  $C_8H_{12}O_3 = O \cdot C_2H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 600; E I 291). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Kondensation von Itaconsäurediäthylester oder Citraconsäurediäthylester mit Malonester in Gegenwart von Natrium in Alkohol bei 15° oder bei 80°, in siedendem Benzol oder in Äther (INGOLD, SHOPPÉE, THORPE, *Soc.* 1926, 1484). — Öl.  $K_{p_{10}}$ : 109—111°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Semicarbazon des Äthylesters  $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C_2H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Alkohol).  $F$ : 153,5° (INGOLD, SHOPPÉE, THORPE, *Soc.* 1926, 1486).



1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester,  $\alpha\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 600; E I 291). Zur Bildung aus Acetessigester und Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (H 600) vgl. KÜSTER, *H.* 145, 54. — Magnetische

Suszeptibilität: PASCAL, C. r. 181, 657. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther unter Eiskühlung  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[1-carbäthoxy-cyclopropyl]-propionitril (S. 326) (KÜSTER, H. 145, 61; 172, 234). — Das 4-Brom-phenylhydrazon  $C_{14}H_{11}O_2N_3Br$  schmilzt bei 131° (K., H. 172, 233).

$\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester-oxim  $C_8H_{13}O_3N = CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Benzol). F: 77—78° (KÜSTER, H. 145, 58).

$\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon  $C_8H_{13}O_2N_2 = CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle. F: 126—127° (KÜSTER, H. 145, 58).

$\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester-thiosemicarbazon  $C_8H_{13}O_2N_2S = CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. F: 160° (KÜSTER, H. 172, 233). Zersetzt sich beim Trocknen bei 105° unter Abspaltung von Alkohol.

1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid,  $\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-amid  $C_6H_9O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei längerem Schütteln von  $\alpha,\alpha$ -Äthylen-acetessigsäure-äthylester oder  $\alpha$ -[ $\beta$ -Brom-äthyl]-acetessigsäure-äthylester mit 20%igem Ammoniak (KÜSTER, H. 145, 57, 58). — Prismen (aus Essigester). F: 89°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Äther. — Phenylhydrazon  $C_{11}H_{11}ON_2$ . F: 137° (K., H. 145, 59).

4. 2-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)  $C_6H_9O_3 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Bei

der Ozonspaltung von 2-Isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — Krystalle. F: 52—54°.  $Kp_{17}$ : 160—165°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme trans-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1,2).

Semicarbazon  $C_7H_{11}O_2N_2 = CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ . F: 177—179° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_7H_{10}O_3$ .

1. Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxo-hexahydrobenzoesäure  $C_7H_{10}O_3 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CO_2H$ .

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. Cyclohexen-(1)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_9H_{14}O_3 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , bzw.  $H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(OH) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 601). Enthält im Gleichgewicht 76% Enol (DIECKMANN, B. 55, 2484). Der Enolgehalt einer ca. 1%igen Gleichgewichtslösung beträgt bei 20° in Methanol 42,5%, in Alkohol 60%, in Ameisensäure 13,2%, in Eisessig 42,8%, in Benzol 72,5% (D.). Die durch Zerlegung des Kupfersalzes mit kalter verdünnter Schwefelsäure und Äther als farbloses Öl erhaltene Enolform ( $Kp_{11}$ : 106°) geht innerhalb einiger Tage in den Gleichgewichtsester über (D.). — Gibt mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol beim Zufügen von Thionylchlorid unter Kühlung  $\alpha$ -Aminopimelinsäure-hydrochlorid (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 455586; C. 1928 I, 1715, *Frdd.* 16, 2862). Beim Schütteln mit Resorcin und konz. Schwefelsäure entsteht 3,4-Tetramethylenumbelliferon (Syst. Nr. 2512; H 18, 44) (DIECKMANN, A. 317 [1901], 109; SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* 5, 470; C. 1928 II, 2241); reagiert analog mit m-Kresol und mit  $\alpha$ -Naphthol (S. BASU, *J. indian chem. Soc.* 5, 473, 474). Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester kondensiert sich mit Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung zu 10-Oxy-1,3-dioxo-4-cyan-dekahydroisochinolin (?) (Syst. Nr. 3372) (SEN, BOSE, *J. indian chem. Soc.* 4, 63; C. 1927 II, 435). Beim Erwärmen mit Guanidinnitrat in Natriumäthylat-Lösung bildet sich 4-Oxo-2-imino-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-chinazolin (Syst. Nr. 3589); reagiert analog mit Benzamidin und p-Tolamidin (MITTER, BHATTACHARYA, *J. indian chem. Soc.* 4, 154; C. 1927 II, 1703). Liefert beim Aufbewahren mit Anilin im Exsikkator über Calciumchlorid 2-Anilino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* 1929, 1986; SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* 6, 318; 7, 438; C. 1929 II, 1007; 1930 II, 2136); der von KÖTZ, MERKEL (*J. pr.* [2] 79, 123; vgl. H 601) beim Kochen mit Anilin erhaltene Ester dieser Formel war vermutlich nicht einheitlich (BL., PE., PL., *Soc.* 1929, 1978; vgl. S., BASU, *J. indian chem. Soc.* 6, 311, 318; 7, 436; C. 1929 II, 1007; C. 1930 II, 2136). BLOUNT, PERKIN, PLANT (*Soc.* 1929, 1986) und SEN, BASU (*J. indian chem. Soc.* 6, 313; C. 1929 II, 1107) erhielten beim Kochen mit 1 Mol Anilin Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid; beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 150—160° entsteht außerdem N,N'-Diphenyl-harnstoff (S., BASU, *J. indian chem. Soc.* 6, 312, 314).

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-cyclohexanon-(2)  $C_7H_9ON = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CN$  bzw. desmotrope Form. Durch Bromtitration wurden ca. 10,5% Enol nachgewiesen (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 69, 81). — B. Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 528) mit Hydroxylaminhydro-

chlorid in verd. Alkohol und folgenden Aufbewahren des Reaktionsgemisches mit Natrium-methylat oder -äthylat in Äther (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 61, 62, 81). — Öl.  $K_{p_{10}}$ : 132°;  $K_{p_{12}}$ : 136° (bzw. 133°) (v. AU., B., FR., A. 441, 81);  $K_{p_{25}}$ : 149—150° (SEN, BASU, J. indian chem. Soc. 5 [1928], 472).  $D_{4}^{20}$ : 1,0741;  $n_D^{20}$ : 1,4769;  $n_D^{25}$ : 1,4793;  $n_D^{30}$ : 1,4862;  $n_D^{35}$ : 1,4916 (v. AU., B., FR.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft, rasch in alkal. Lösung; das Natriumsalz ist in geschlossenem Gefäß beständig (v. AU., B., FR.). Liefert bei der Einw. von Ammoniak in Äther 2-Amino-1-cyan-cyclohexanol-(2) (s. u.); beim Schütteln mit verd. Ammoniumcarbonat-Lösung entsteht 2-Amino-1-cyan-cyclohexan-(1) (s. u.) (v. AU., B., FR., A. 441, 91). Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol erhält man das Oxim; mit Hydroxylaminhydrochlorid in überschüssiger Natronlauge bildet sich 3-Amino-4.5.6.7-tetrahydro-anthranil (Syst. Nr. 4273) (v. AU., B., FR., A. 441, 82, 88). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Methylbromid oder -jodid in Methanol oder Alkohol im Rohr auf 100° 1-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) und geringe Mengen nicht näher beschriebenes 2-Methoxy-1-cyan-cyclohexan-(1) (v. AU., B. 61, 411, 415; v. AU., B., FR., A. 441, 84). 1-Cyan-cyclohexanon-(2) liefert beim Behandeln mit Resorcin und konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts vom Schmelzpunkt 290° durch siedende 15%ige Kalilauge 3.4-Tetramethylen-umbelliferon (Syst. Nr. 2512) (SEN, BASU, J. indian chem. Soc. 5, 472; C. 1928 II, 2241). — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 163—165° (v. AU., B., FR., A. 441, 82).

**2-Amino-1-cyan-cyclohexanol-(2)**  $C_7H_{12}ON_2 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(OH)(NH_2) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CN$ . B.

Aus 1-Cyan-cyclohexanon-(2) beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die äther. Lösung (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 91). — Krystallines Pulver. F: 78—79°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äther. — Zerfließt beim Aufbewahren. Geht in wäbr. Suspension allmählich in 2-Amino-1-cyan-cyclohexan-(1) (s. u.) über.

**1-Cyan-cyclohexanon-(2)-imid, 2-Imino-1-cyan-cyclohexan bzw. 2-Amino-1-cyan-cyclohexan-(1)**  $C_7H_{10}N_2 = H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(=NH) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CN$  bzw.  $H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(NH_2) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C \cdot CN$ . B. Beim Schütteln von 1-Cyan-cyclohexanon-(2) mit verd. Ammoniumcarbonat-Lösung (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 91). Beim Aufbewahren von 2-Amino-1-cyan-cyclohexanol-(2) (s. o.) in wäbr. Suspension (v. AU., B., FR., A. 441, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Petrol-äther. — Zerfließt beim Aufbewahren unter Zersetzung. Bei der Einw. von Acetylchlorid in Pyridin erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 160—161°. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle.

**1-Cyan-cyclohexanon-(2)-oxim**  $C_7H_{10}ON_2 = HO \cdot N : C_6H_9 \cdot CN$ . B. Aus 1-Cyan-cyclohexanon-(2) beim Aufbewahren mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 82). — Nadeln. F: 117—118,5°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht 3-Amino-4.5.6.7-tetrahydro-anthranil (Syst. Nr. 4273) (v. AU., B., FR., A. 441, 88).

**1-Cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon**  $C_8H_{12}ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_9 \cdot CN$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (v. AUWERS, BARR, FRESE, A. 441, 82). — Liefert beim Erhitzen mit 15%iger Salzsäure oder mit einer Lösung von Oxalsäure Bis-[4.5.6.7-tetrahydro-indazol-(3.3')] (Syst. Nr. 4023).

**2. Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxo-hexahydrobenzoesäure**  $C_7H_{10}O_2 = OC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$  (H 603; E I 292). Kondensiert sich mit Pentaerythrit in kalter wäbriger Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure zu der Verbindung  $HO_2C \cdot HC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{l} O \cdot CH_2 \\ O \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot O \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$  (Syst. Nr. 3016) (PFEIFFER, SEYDEL, HANSEN, J. pr. [2] 128, 349).

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = O : C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Reagiert beim Erhitzen mit Pentaerythrit analog der Säure (PFEIFFER, BACKES, B. 61, 435).

**3. Cyclopentanon-(3)-essigsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_2 = \begin{array}{l} OC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf Cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2)-triäthylester (FARMER, Soc. 128, 3326, 3330). — Sirup.

Semicarbazon  $C_8H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Flocken (aus wäbrig-alkoholischer Lösung). F: 199° (Zers.) (FARMER, Soc. 128, 3330).

4. **1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H.$$

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = O : C_5H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 604). Zur Bildung aus der Alkali-  
 verbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters und Methyljodid (H 604) vgl. a.  
 HALLER, CORNUBERT, *Bl.* [4] 39, 1627; VAN RYSELBERGE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 12, 171; *Bl.*  
*Soc. chim. Belg.* 35, 314; *C.* 1926 II, 1846; CASE, REID, *Am. Soc.* 50, 3064. — Erstarrt bei tiefer  
 Temperatur glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 507; *C.* 1928 I, 27).  $K_{P_{24}}$ : 110° (H., Co.);  
 $K_{P_{17}}$ : 106—107° (korr.) (CASE, REID);  $K_{P_{13}}$ : 105,5° (v. R.Y.).  $D_4^{20}$ : 1,0462;  $n_D^{20}$ : 1,4464 (v. R.Y.).

Äthylester-semicarbazon  $C_{10}H_{17}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_5H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 604).  
 F: 152—153° (korr.) (CASE, REID, *Am. Soc.* 50, 3064).

5. **3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H.$$

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = O : C_5H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 605). Zur Bildung aus  $\alpha$ -Methyl-adipin-  
 säure-diäthylester durch Einw. von Natriumamid (H 605) vgl. HALLER, CORNUBERT, *Bl.*  
 [4] 39, 1628. —  $K_{P_{31}}$ : 123—124° (korr.).

6. **3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot HC \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CO \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H.$$

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = O : C_5H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. H 605; E I 293). Inaktive Form.  
 B. Aus dl- $\beta$ -Methyl-adipinsäure-diäthylester durch Erhitzen mit Natrium in Gegenwart von  
 wenig Alkohol (STAUDINGER, Ruzicka, *Helv.* 7, 248). — Die Natriumverbindung liefert beim  
 Erhitzen mit n-Amylbromid in Xylol auf ca. 150° und Verseifen des entstandenen Esters mit  
 konz. Salzsäure im Rohr bei 150—160° 1-Methyl-3-n-amyloxy-cyclopentanon-(4). — Das Phenyl-  
 hydrazon<sup>1)</sup> schmilzt bei 106° (MANNICH, *Ar.* 1929, 702).

7. **1-Methyl-cyclobutanon-(3)-essigsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_3 = OC \begin{array}{c} \langle CH_2 \\ \langle CH_2 \end{array} \rangle C \begin{array}{c} \rangle CH_2 \cdot CO_2H \\ \rangle CH_3 \end{array}.$

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = O : C_4H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge neben anderen  
 Produkten beim Erhitzen von Äthan- $\alpha$ - $\alpha$ -triessigsäure-triäthylester mit Natrium oder, in Gegen-  
 wart von wenig Alkohol, mit Kalium (INGOLD, *Soc.* 121, 1149, 1151). — Bewegliche Flüssigkeit  
 von fruchtartigem Geruch.  $K_{P_{24}}$ : 130—131°. — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Äther  
 + Benzol Orcin. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 175° unter Zersetzung.

8. **1-Methyl-1-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)**  $C_7H_{10}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO_2H \\ | \\ C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Durch Ozonspaltung von 1-Methyl-1-isopropenyl-cyclopropan-  
 carbonsäure-(2) in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Öl. Siedet im Hochvakuum  
 bei 109—111°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad trans-  
 1-Methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1,2).

9. **1,1-Dimethyl-3-formyl-cyclopropan-carbonsäure-(2), trans-Caron-  
 säure-halbaldehyd, trans-Caronaldehydsäure**  $C_7H_{10}O_3 = (CH_3)_2C \begin{array}{c} \langle CH \cdot CHO \\ \langle CH \cdot CO_2H \end{array}.$

B. Neben anderen Verbindungen bei der Ozonspaltung von d-trans-Chrysanthemumsäure  
 (E II 9, 45) in Chloroform (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 211; *C.* 1926 I, 693).

Semicarbazon  $C_8H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : HC \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol).  
 F: 218° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 211; *C.* 1926 I, 693).

3. **Oxo-carbonsäuren**  $C_8H_{12}O_3.$

1. **Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_8H_{12}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H.$$

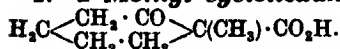
Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. Cyclohepten-(1)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-  
 äthylester  $C_{10}H_{16}O_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 bzw. 
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH) \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$
 B.  
 Beim Erhitzen von Korksäurediäthylester mit Natriumpulver auf 120—140° (DIECKMANN,  
*B.* 55, 2485). — Öl.  $K_{P_{12}}$ : ca. 110—115°. Bei der Isolierung über das Kupfersalz erhält man

<sup>1)</sup> Ob das MANNICHsche Ausgangsmaterial optisch-inaktiv war, ist unbekannt.

fast reine Enolform, die beim Aufbewahren in den Gleichgewichtsester mit ca. 18% Enol übergeht; eine ca. 1%ige Lösung in Alkohol enthält im Gleichgewicht ca. 14% Enol (Bromtitration). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blauviolette Färbung. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3.4-pentamethylen-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3665). — Natriumsalz. Krystalliner Niederschlag. — Kupfersalz  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Lichtgrüne Krystalle (aus Benzol + Benzin).

2. 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3 =$



Nitril, 1-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{O} : \text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Cyan-cyclohexanons-(2) mit Methylbromid oder -jodid in Methanol oder Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  (v. AUWERS, B. 61, 411, 415; v. AU. BAHN, FRESE, A. 441, 84). — Öl von schwachem Camphergeruch.  $\text{Kp}_{13}$ :  $94^\circ$  (v. AU., B., FR.).  $\text{D}_4^{16}$ : 1,0189;  $n_D^{16}$ : 1,4598;  $n_D^{15,5}$ : 1,4624;  $n_D^{16}$ : 1,4682;  $n_D^{17}$ : 1,4734 (v. AU., B., FR.). Schwer löslich in Wasser (v. AU., B., FR.). — Liefert beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge  $\epsilon$ -Cyan- $\delta$ -nanthsäure (v. AU., B., FR., A. 441, 86).

1-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-oxim  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . Nadeln (aus Wasser). F:  $87^\circ$  (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 86). Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $206-207^\circ$  (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 85). Schwer löslich in Alkohol.

3. 3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxo-hexahydro-m-toluylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitril, 3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CN}$  bzw. desmotrope Formen. Durch Bromtitration wurden ca. 1,7% Enol nachgewiesen (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 83). — B. Beim Behandeln von 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol und folgenden Aufbewahren des Reaktionsgemisches mit Natriumäthylat in Äther (v. AU., B., FR., A. 441, 83). —  $\text{Kp}_{11}$ :  $127-129^\circ$ ;  $\text{Kp}_{18}$ :  $138-140^\circ$ .  $\text{D}_4^{16}$ : 1,0443.  $n_D^{16}$ : 1,4708;  $n_D^{15,5}$ : 1,4731;  $n_D^{16}$ : 1,4797;  $n_D^{17}$ : 1,4848. — Liefert, in wenig Alkohol gelöst, bei der Einw. von wäbr. Ammoniak 2-Amino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan-(1) (s. u.) (v. AU., B., FR., A. 441, 92). Beim Behandeln mit Hydrazinhydrat unter Kühlung entsteht 3-Amino-7-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (Syst. Nr. 3665) (v. AU., B., FR., A. 441, 93). Gibt bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat 3-Amino-7-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid; bei längerem Aufbewahren mit Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart der berechneten Menge Natriumacetat entsteht daneben auch Bis-[7-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-(3.3')] (Syst. Nr. 4023) (v. AU., B., FR., A. 441, 84, 98).

2-Amino-3-methyl-1-cyan-cyclohexanol-(2)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_2 =$

$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CN}$ . B. Aus 3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die äther. Lösung (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 92). — F:  $68-70^\circ$ . — Zersetzt sich sehr schnell.

3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-lmid, 2-Imino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan bzw.

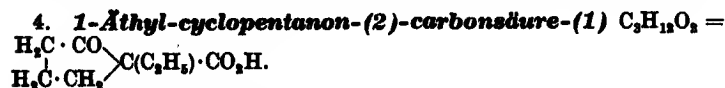
2-Amino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan-(1)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{:NH}) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CN}$  bzw.

$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CN}$ . B. Durch Einw. von wäbr. Ammoniak auf 3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2), gelöst in wenig Alkohol (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 92). — Nadeln. F:  $87-88^\circ$ .  $\text{Kp}_{10}$ : ca.  $150^\circ$ .  $\text{D}_4^{16}$ : 0,9704.  $n_D^{16}$ : 1,4970;  $n_D^{15,5}$ : 1,5023. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$ . Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht 3-Amino-7-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol. — Hydrochlorid. Hygroskopisch.

2-Benzimino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan bzw. 2-Benzamino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan-(1)  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . B. Durch Kochen von 2-Amino-3-methyl-1-cyan-cyclohexan-(1) mit Benzoylchlorid in Äther (v. AUWERS, BAHN, FRESE, A. 441, 93). — Nadeln (aus Aceton oder Methanol). F:  $201^\circ$ . Leicht

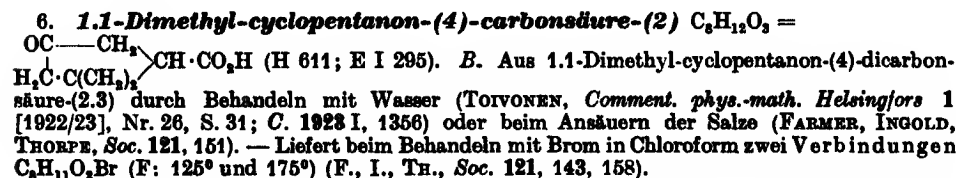
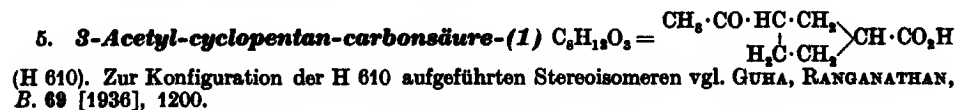
löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Methanol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Benzin. — Ist ziemlich beständig gegen siedende Natronlauge.

**3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-oxim**  $C_6H_{11}ON_2 = HO \cdot N : C_2H_5(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Aufbewahren von 3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, BAHR, FRESE, *A.* 441, 83). — Kristalle (aus Alkohol). *F*: 115—116°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, fast unlöslich in Benzin, Wasser und verd. Säuren. — Verändert sich beim Aufbewahren.

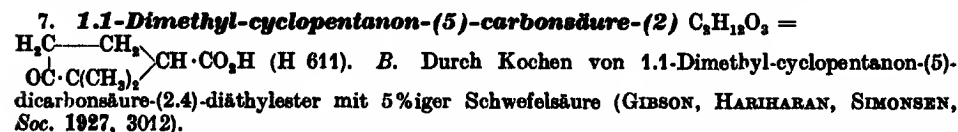


**Äthylester**  $C_{10}H_{18}O_2 = O : C_2H_5(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man läßt auf Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester Natriumpulver in Toluol einwirken und kocht dann mit Äthyljodid (CASE, REID, *Am. Soc.* 50, 3064). — *K*<sub>p</sub>: 100° (korr.). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0531; *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,0310. — Liefert beim Kochen mit mäßig verd. Schwefelsäure 1-Äthyl-cyclopentanon-(2).

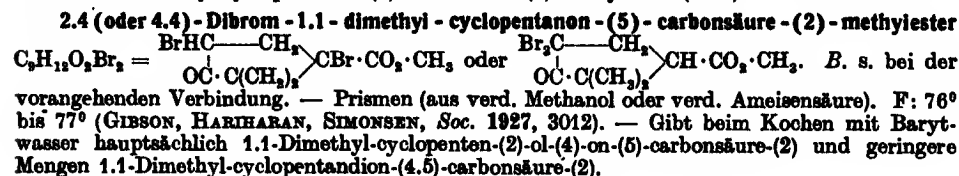
**Äthylester-semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_2H_5(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *F*: 148° bis 149° (korr.) (CASE, REID, *Am. Soc.* 50, 3064).



**Methylester**  $C_9H_{14}O_2 = O : C_2H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29 [1927], Nr. 20, S. 17 Anm. 1). — *F*: 39°. *K*<sub>p</sub>100: 145—147°. — Gibt mit Permanganat in Sodalösung  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure.



**Methylester**  $C_9H_{14}O_2 = O : C_2H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *K*<sub>p</sub>100: 158° (GIBSON, HARIHARAN, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 3012). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 5—10° 2.4 (oder 4.4)-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (s. u.).



**Äthylester**  $C_{10}H_{18}O_2 = O : C_2H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Alkylierung von 3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat (HALLER, CORNBERT, *C. r.* 179, 316; *B.* [4] 89, 1629). — Riecht anisähnlich. *K*<sub>p</sub>25: 121° (korr.). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0157. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4431. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2).

4. Oxo-carbonsäuren C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

1. 1-Äthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> =  

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$

Nitril, 1-Äthyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON = O:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CN. B. Neben 2-Äthoxy-Δ<sup>1</sup>-tetrahydrobenzoxonitril (S. 16) beim Kochen des Natriumsalzes des 1-Cyan-cyclohexanon-(2) mit Äthylbromid oder -jodid in Alkohol (v. AUWERS, BAHR, FRESE, A. 441, 84, 86; v. AU., B. 61, 411, 415). — Öl. K<sub>P<sub>35</sub></sub>: 129°; K<sub>P<sub>15</sub></sub>: 114—115°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,0136. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4662; n<sub>D</sub><sup>17,5</sup>: 1,4685; n<sub>D</sub><sup>19</sup>: 1,4748; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4798.

1-Äthyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-oxim C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> = HO·N:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CN. Nadeln (aus Wasser). F: 117° (v. AUWERS, BAHR, FRESE, A. 441, 87).

1-Äthyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CN. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (v. AUWERS, BAHR, FRESE, A. 441, 86). Kaum löslich in Äther und Benzin, leichter in Benzol, mäßig löslich in Alkohol und Methanol.

2. 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(1), 3-Oxo-1-methyl-cyclohexylessigsäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>C  $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-essigsäure-(1)-diäthylester (Syst. Nr. 1331) mit verd. Salzsäure, zuerst in Gegenwart von Alkohol (FARMER, ROSS, Soc. 127, 2365). — F: 37°. K<sub>P<sub>15</sub></sub>: 196°. — AgC<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>. Pulver.

Semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Pulver (aus Methanol). F: 189° (FARMER, ROSS, Soc. 127, 2365).

Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = O:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in Alkohol (FARMER, ROSS, Soc. 127, 2365). — Öl. K<sub>P<sub>15</sub></sub>: 147°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Semicarbazon des Äthylesters C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Prismen (aus Äther). F: 158—159° (FARMER, ROSS, Soc. 127, 2365).

3. 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4), 2-Oxo-4-methyl-cyclohexylessigsäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·HC  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  CH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Durch Oxydation des Dikaliumsalzes der 2-Oxy-4-methyl-cyclohexylmalonsäure mit eiskalter neutraler Permanganat-Lösung und Erhitzen des Oxydationsprodukts auf 85° (KÖTZ, HOFFMANN, J. pr. [2] 110, 118).

Semicarbazon des Äthylesters C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 613). F: 114—117° (KÖTZ, HOFFMANN, J. pr. [2] 110, 118).

4. 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1), 1-Methoxyäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> =  

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}.$$

Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 614). Zur Bildung aus der Natriumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters und Isopropyljodid (H 614) vgl. CASE, REID, Am. Soc. 50, 3064. — K<sub>P<sub>34</sub></sub>: 136—137° (korr.).

Semicarbazon des Äthylesters C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(:N·NH·CO·NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 615). F: 141—142° (korr.) (CASE, REID, Am. Soc. 50, 3064).

5. 1-Acetyl-cyclopentan-essigsäure-(1), 1-Acetyl-cyclopentylessigsäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> =  

$$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{C}.$$

B. Durch Einw. von Methylzinkjodid auf Cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid-essigsäure-(1)-methylester in Benzol unter Kühlung und Verseifung des erhaltenen Esters mit siedender alkoholischer Kalilauge (BARDHAN, Soc. 1928, 2600). — Tafeln (aus Petroläther). F: 83—84°. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1). Beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 112° erhält man das Lacton der 1-α-Oxy-äthyl-cyclopentan-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 2460).

Oxim C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·C(:N·OH)·C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Nadeln (aus Wasser). F: 124° bis 125° (BARDHAN, Soc. 1928, 2601).

Semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·C(:N·NH·CO·NH<sub>2</sub>)·C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Nadeln (aus Wasser). F: 197° (BARDHAN, Soc. 1928, 2601).

**Methylester**  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Öl.  $K_{p18}$ : 131° (BARDEHAN, *Soc.* 1928, 2601).

**Semicarbazon des Methylesters**  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Schuppen (aus Alkohol). F: 152—153° (BARDEHAN, *Soc.* 1928, 2601).

6. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), Camphononsäure**

$C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix} OC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$ . In Benzol-Lösung rechtsdrehende Form (H 616; E I 296). B. Beim Erhitzen des Azins des Äthylesters (s. u.) mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 150—160° (NOYES, COSS, *Am. Soc.* 42, 1284). — F: 230—231°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +23,2° (Benzol).

**Azin des Camphononsäure-methylesters**  $C_{20}H_{32}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot N : N : C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 616). B. Beim Aufbewahren von 3-Diazo-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (s. u.) bei Zimmertemperatur (KENDALL, NOYES, *Am. Soc.* 48, 2407). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 99°.

**3-Diazo-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester**  $C_{10}H_{16}O_3N_3 = N : N : C \cdot C(CH_3)_2 > C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf das

N-Nitrosoderivat des akt. Lactams der Aminolauronsäure (Syst. Nr. 3180; H 21, 264; E I 21. 277) in Äther bei —20° (KENDALL, NOYES, *Am. Soc.* 48, 2407). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Rote Krystalle (aus Äther bei —80°). Schmilzt bei schnellem Anwärmen ziemlich scharf bei 30°.  $[\alpha]_D$ : ca. +420° (Äther; c = ca. 0,8). Rotationsdispersion in Äther: K., N., *Am. Soc.* 48, 2410. — Beständig unterhalb 0°. Geht beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur in das Azin des Methylesters (s. o.) über.

**Azin des Camphononsäure-äthylesters**  $C_{22}H_{36}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot N : N : C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 617). Zur Bildung aus der Nitrosoverbindung des akt. Lactams der Aminolauronsäure (H 617) vgl. NOYES, COSS, *Am. Soc.* 42, 1284. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 150—160° im Rohr in Benzol rechtsdrehende Camphononsäure (s. o.). Gibt beim Kochen mit Alkohol den Äthyläther des cis-Camphononsäure-äthylesters (S. 10) (N., C., *Am. Soc.* 42, 1286).

7. **1.1.5-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{14}O_3 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 > \begin{matrix} OC \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$ . Inaktive Form<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (Syst. Nr. 1368) mit 20%iger Salzsäure (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 20, S. 16; C. 1927 II, 1248). — Tafeln (aus verd. Essigsäure + etwas Salzsäure). F: 117—118°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die alkal. Lösung wird mit wenig Natriumhypochlorit rot, durch Überschub wieder entfärbt. — Bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, entsteht  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetyl-brenzweinsäure. Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-tricarbaldehydsäure.

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_2C_6H_4(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 226° (Zers.) (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 20, S. 17; C. 1927 II, 1248).

**1.1.5-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_4O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln der Säure mit Methanol und Schwefelsäure (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 20, S. 18; C. 1927 II, 1248). — Flüssigkeit.  $K_{p14}$ : 132,5—134,5°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung, zuletzt auf dem Wasserbad,  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetyl-brenzweinsäure.

8. **1.1-Diäthyl-cyclobutanon-(3)-carbonsäure-(2)**  $C_7H_{14}O_3 = \begin{matrix} OC-CH \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C-C(C_2H_5)_2 \end{matrix}$

**Methylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C_4H_8O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Oxalsäure-dimethylester auf  $\beta, \beta$ -Diäthyl-glutarsäure-dimethylester in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat oder in Xylol bei Gegenwart von Kalium unter Kühlung; isoliert als Semicarbazon (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1504, 1506).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C_4H_8(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 166° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1504). Leicht löslich in heißem Alkohol.

<sup>1)</sup> Zwei optisch-aktive Formen wurden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungs-werks II [1. I. 1930] von ASAHINA, ISHIDATE, TUKAMOTO (*B.* 69 [1936], 354) dargestellt.



9. **1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclobutan-carbonsäure-(2), Pinononsäure**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot HC \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot CO_2H$ .

a) **l-Pinononsäure**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_8(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 617; E I 296). *B.* Entsteht nicht bei der Oxydation von l-Pinen; die H 617 beschriebene Bildung beruht vermutlich auf Verunreinigungen des l-Pinens (FROMM, KLEIN, A. 425, 211).

b) **d-Pinononsäure**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_8(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 617; E I 296). *B.* Aus d-Verbenon (E II 7, 132) beim Einleiten von Ozon in die Lösung in Petroläther und Erwärmen des entstandenen Ozonids mit Calciumcarbonat in Wasser (WIENHAUS, SCHUMM, A. 439, 34). -- F: 131—132°.

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_4H_8(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 617; E I 296). F: 204—206° (WIENHAUS, SCHUMM, A. 439, 34).

10. **1-[β-Oxo-äthyl]-1-isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(2), „α-Tanacetogendicarbonsäure-halbaldehyd“**  $C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Sabinol (E II 6, 103) mit Ozon in Eisessig und Spalten des Ozonids auf dem Wasserbad (HASSELSTRÖM, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 29, Nr. 5, S. 8; C. 1927 II, 2295). — Wurde nicht rein erhalten. — Beim Oxydieren mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung entsteht α-Tanacetogendicarbonsäure (E II 9, 530).

11. **1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

a) **cis-1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 552. — *B.* Beim Behandeln der linksdrehenden α-Form der 1.1-Dimethyl-3-[β-oxy-β-carboxy-propyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei ca. 40° (SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 558). — Viscoses Öl. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung cis-Homocarbonsäure (E II 9, 525).

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Tafeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 179—180° (SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 559). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Optisch inaktiv (in Eisessig).

b) **Aktive trans-1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 552. — *B.* Bei Behandlung der linksdrehenden β-Form der 1.1-Dimethyl-3-[β-oxy-β-carboxy-propyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 70° (SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 559). — Viscoses Öl. Schwer löslich.

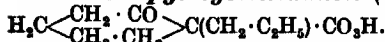
**Semicarbazon**  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Alkohol + Eisessig). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 209° (SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 559).  $[\alpha]_D^{20} = -71,0^\circ$  (Eisessig). Sehr schwer löslich.

c) **1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) von unbekannter Konfiguration**  $C_9H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht in sehr geringer Menge bei der Oxydation von linksdrehendem Δ<sup>2</sup>-Carenoxyd (Syst. Nr. 2364) mit Permanganat in Aceton (PILLAY, SIMONSEN, Soc. 1928, 363). — Viscoses Öl.

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 165—166° (PILLAY, SIMONSEN, Soc. 1928, 364).

## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ .

1. **1-Propyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{16}O_3 =$



**Nitril, 1-Propyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)**  $C_{10}H_{16}ON = O : C_6H_{10}(C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* Neben 2-Propyloxy-Δ<sup>1</sup>-tetrahydrobenzonnitril beim Kochen des Natriumsalzes des 1-Cyan-cyclohexanons-(2) mit Propylbromid oder besser -jodid in Alkohol (v. AUWERS, BAHR, FRESE, A. 441, 87; v. Au., B. 61, 411, 416). — Öl.  $Kp_{12} = 122^\circ$ .  $D_4^{20} = 0,9968$ .  $n_D^{20} = 1,4646$ ;  $n_D^{25} = 1,4672$ ;  $n_D^{30} = 1,4732$ ;  $n_D^{35} = 1,4784$ .

**1-Propyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon**  $C_{11}H_{18}ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_{10}(C_2H_5) \cdot CN$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (v. AUWERS, BAHR, FRESE, A. 441, 87). Schwer löslich in den meisten organischen Mitteln, mäßig in Alkohol.

2. **1-Acetyl-cyclohexan-essigsäure-(1), 1-Acetyl-cyclohexylessigsäure**  
 $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{array}$ . B. Durch Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2016). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 82°. Sehr beständig.

Semicarbazon  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(N:NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 212° (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2016).

Äthylester  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Überführung von 1-Carboxy-cyclohexylessigsäure-äthylester mit Thionylchlorid in das Chlorid und folgende Einw. von Methylzinkjodid in Benzol (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2016). Durch Veresterung der Säure mit Alkoholdampf (R., Th.; vgl. PRELPS, TILLOTSON, *C.* 1908 II, 1247). —  $Kp_{15}$ : 155° (R., Th.). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat in Äther Cyclohexan-cyclopentandion-(2'4')-spiran-(1.1') (E II 7, 549).

3. **1.1.5-Trimethyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2) (F)**  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$  (?) (H 621 Anm.). Wurde als 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) (s. u.) erkannt (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 80; BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, *B.* 60, 1803).

4. **1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)**  $C_{10}H_{16}O_3 = OC \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$  bzw. desmotope Formen. Rechtsdrehende Form.

Diese Konstitution kommt der von MANASSE, SAMUEL (*B.* 80, 3157) als 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2) (?) (H 621) und von GIBSON, SIMONSEN, (*Soc.* 127, 1294) als 1.1.5-Trimethyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2) (?) (H 621 Anm.) formulierten Verbindung zu (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 80; BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, *B.* 60, 1803). Zur Konstitution vgl. a. CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 20 [1943], 303. — B. Durch 3-stgd. Erhitzen von linksdrehender 4-Acetoxy-2.2.3-trimethyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzoesäure (S. 18) mit 15%iger Natronlauge (BR., S., *Soc.* 1927, 88). — Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 71—72° (GIBSON, S., *Soc.* 127, 1298).  $Kp$ : 150° (BR.-S., Z., KN., *B.* 60, 1804).  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +47,4° (Alkohol; c = 1) (G., S.). Zeigt in verd. Natronlauge Mutarotation:  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +22,2° (Anfangsrehung)  $\rightarrow$  +15,1° (48 Stdn.; c = 1) (G., S.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,27) bildet sich 4-Methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4) (G., S., *Soc.* 127, 1301). Gibt mit Brom in Chloroform ohne Kühlung x-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 158—159° (S. 429); bei der Einw. von Brom in Chloroform unter Eiskühlung entsteht eine Verbindung  $C_{10}H_{13}O_3Br$  (s. u.) (BR.-S., Z., KN., *B.* 60, 1806, 1807); zur Einw. von Brom vgl. a. EVANS, SIMONSEN, BHAGVAT, *Soc.* 1924, 446.

Verbindung  $C_{10}H_{13}O_3Br$ . B. Durch Einw. von Brom auf 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) in Chloroform unter Eiskühlung (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, *B.* 60, 1807). Aus x-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) (S. 429) beim Behandeln mit Sodälösung (BR.-S., Z., KN.). — Prismen (aus Methanol). F: 116—117°. — Gibt bei längerem Aufbewahren mit Sodälösung eine bei 211—212° schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{13}O_3$  (?).

Oxim  $C_{10}H_{15}O_3N = HO \cdot N : C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

a) Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Oxim (vgl. H 622). F: 164—165° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1299). Leichter löslich in Alkohol als das  $\beta$ -Oxim.

b) Höhererschmelzende Form,  $\beta$ -Oxim. B. Aus der Säure und Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1299). — Tafeln (aus Alkohol). F: 226° (Zers.). Viel schwerer löslich in Alkohol als das  $\alpha$ -Oxim.

Semicarbazon  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (vgl. H 622). F: 220° (Zers.) (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, *B.* 60, 1804), 227—228° (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 89), 228—229° (Zers.) (GIBSON, S., *Soc.* 127, 1299). Sehr schwer löslich (G., S.).

Methylester  $C_{11}H_{18}O_3 = O : C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (vgl. H 622). B. Durch Einw. von Methanol und Schwefelsäure auf die Säure (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1298). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 82—83° (G., S.); BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KНИЕKE, *B.* 60, 1805). GIBSON, SIMONSEN erhielten daneben stets eine ölige Form ( $Kp_{15}$ : 135—140°), die keine Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol und im übrigen die gleichen Reaktionen gibt wie die kristalline Form.  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +64,3° (Alkohol; c = 1) (G., S.). Unlöslich in kaltem Alkali (G., S., *Soc.* 127, 1303). — Liefert bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (S. 429) (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 78, 82). Mit Isocamylinitrit in Äther in Gegenwart von Natrium in der Kälte erhält man 4-Oximino-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (BR., S., *Soc.* 1927, 87). Gibt

bei der Oximierung neben dem Oxim vom Schmelzpunkt 110—111° (s. u.) eine nicht näher beschriebene ölige Form (G., S.). Mit Semicarbazidacetat oder Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat in verd. Alkohol entstehen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des Semicarbazons (s. u.) (G., S.).

**Oxim des Methylesters**  $C_{11}H_{13}O_3N = HO \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 110—111° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1299). — Bleibt beim Behandeln mit Benzolsulfoclorid und Pyridin unverändert.

**Semicarbazon des Methylesters**  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höhererschmelzende Form,  $\alpha$ -Semicarbazon. B. Aus dem Methylester und essigsäurem Semicarbazid in verd. Alkohol, neben der  $\beta$ -Form (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1300). — Zersetzt sich bei 231° (G., S.), 233° (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1805). Zeigt in Eisessig Mutarotation:  $[\alpha]_{D_{25}}^{25}$ : —55,8° (Anfangsdrehung)  $\rightarrow$  —50,5° (Enddrehung nach 48 Stdn.) (c = 1). — Bei der Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad entstehen die feste und flüssige Form des 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylesters (G., S., *Soc.* 127, 1301).

b) Niedrigerschmelzende Form,  $\beta$ -Semicarbazon. B. Aus dem Methylester beim Behandeln mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumdicarbonat in verd. Alkohol, neben der  $\alpha$ -Form (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1300). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 161—162°. Zeigt in Eisessig Mutarotation:  $[\alpha]_{D_{25}}^{25}$ : —38,2° (Anfangsdrehung)  $\rightarrow$  —53,5°  $\rightarrow$  —50,2° (Enddrehung nach ca. 60 Stdn.) (c = 1).  $[\alpha]_{D_{25}}^{25}$ : —18,3° (Alkohol; c = 1); in Alkohol tritt keine Mutarotation auf. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Hydrolyse die feste und flüssige Form des 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylesters.

**Äthylester**  $C_{13}H_{20}O_3 = O : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. H 622).  $Kp_2$ : 115—117° (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1805).  $D_4^{20}$ : 1,0382;  $D_4^{25}$ : 1,0331.  $n_D^{20}$ : 1,4686.  $[\alpha]_{D_{25}}^{25}$ : +38,52°. — Gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

**Semicarbazon des Äthylesters**  $C_{13}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystallisiert aus verd. Methanol in Blättchen vom Schmelzpunkt 216,4° (Berl.-Block; Zers.) und in tiefer schmelzenden Nadeln (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1805).

**4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{11}H_{16}O_3Br_2 = OC \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ CBr_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Brom auf 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester in Eisessig (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 82). — Wurde meist als Öl, mitunter jedoch in Nadeln krystallisierend erhalten; Prismen (aus Methanol). F: 57—58°. — Liefert beim Kochen mit Barytlauge oder Kalilauge 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(4.5)-carbonsäure-(2), 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(3.5) und die inaktive und linksdrehende Form der 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) (E II 9, 564).

**x-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)**  $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = O : C_6H_4Br_2(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Beim Behandeln von 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) mit Brom in trockenem Chloroform bei Zimmertemperatur (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1806). — Krystalle (aus Essigester + Benzol, Chloroform oder Ligroin). F: 158—159° (Zers.; vorgewärmtes Bad). Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, leichter löslich in Essigester. — Gibt bei der Einw. von Sodälösung die Verbindung  $C_{10}H_{13}O_3Br$  (S. 428).

**5. Cyclopentanon-(2)-[ $\beta$ -isovaleriansäure]-(1),  $\beta$ -[2-Oxo-cyclopentyl]-isovaleriansäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H \\ CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H \end{array} \right\rangle$ . B. Bei der Verseifung von  $\beta$ -[2-Oxo-cyclopentyl]- $\alpha$ -cyan-isovaleriansäure-äthylester mit Barytwasser (KON, NUTLAND, *Soc.* 1926, 3108). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 133°.

**6. 1-Methyl-cyclopentanon-(5)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3) (?),  $\alpha$ -[4-Oxo-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure (?)**  $C_{10}H_{16}O_3 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot H \\ OC \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ . Vielleicht Gemisch aus zwei Stereoisomeren. — B. Durch Reduktion von 6-Nitro-d-fenchon (E II 7, 92) mit Zinkstaub und Essigsäure, mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinn(II)-chlorid (NAMETKIN, *J. pr.* [2] 108, 41; N., LJUBOWZOWA, CHOCHRAJAKOWA, *Ж.* 54, 171; *C.* 1923 III, 1013). — Krystalle (aus Petroläther + Äther). F: 73—76°; die Schmelze wird bei 79—80° klar.  $Kp_{17}$ : 187°.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 188° ohne zu schmelzen (NAMETKIN, *J. pr.* [2] 108, 42; N., LJUBOWZOWA, CHOCHRAJAKOWA, *Ж.* 54, 171; *C.* 1923 III, 1013).

7. 1-Acetonyl-cyclopentan-essigsäure-(1)  $C_{10}H_{16}O_3 =$

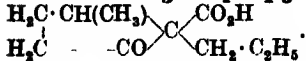
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$$
 . B. Durch Verseifung des Methylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 720). Beim Erhitzen von 1-Acetonyl-cyclopentan-malonsäure-(1) auf 140—150° (Qu., *Soc.* 1929, 719). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Lacton der 1-[β-Oxy-propenyl]-cyclopentan-essigsäure-(1).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Methanol). F: 191° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 720).

**Methylester**  $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von Cyclopentan-diessigsäure(1.1)-monomethylester mit Thionylchlorid und Methylzinkjodid (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 720). —  $K_{P_{12}}$ : 130°.  $D_4^{20}$ : 1,0386.  $n_D^{20}$ : 1,4602. — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung entsteht Cyclopentan-cyclohexandion-(3'5')-spiran-(1.1') (E II 7, 551).

**Semicarbazon des Methylesters**  $C_{12}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Methanol). F: 119° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 720).

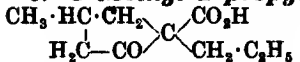
8. 2-Methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{16}O_3$



**Äthylester**  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_2H_5O(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Reduktion von 4-Acetoxy-2-methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Aluminiumamalgam in Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 415). —  $K_{P_{11}}$ : 134—136°. — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in 1-Methyl-2-propyl-cyclopentanon-(3) über.

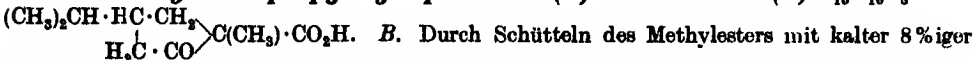
**Semicarbazon des Äthylesters**  $C_{13}H_{23}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_2H_5(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 183° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 415).

9. 3-Methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{16}O_3$



**Äthylester**  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_2H_5O(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. H 620). Inaktive Form. B. Durch Einw. von Propyljodid auf inakt. 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 437). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser 1-Methyl-3-propyl-cyclopentanon-(4).

10. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{16}O_3 =$



**Strukturformel**  $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln des Methylesters mit kalter 8%iger Natronlauge (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 17; *C.* 1928 II, 38). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 94° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Petroläther und Wasser.

**Methylester**  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_9O(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Hydrierung von 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)-methylester in alkoh. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz oder besser von kolloidem Palladium (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 16; *C.* 1928 II, 39). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{22}}$ : 152° bis 153°;  $K_{P_{12}}$ : 119—121°.  $D_4^{20}$ : 1,0165.  $n_D^{20}$ : 1,4528. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5).

11. 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-essigsäure-(2) (?)  $C_{10}H_{16}O_3$

**Strukturformel**  $H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-α-Epicampholensäure (E II 9, 43) mit Permanganat in Sodalösung bei 0° unter Durchleiten von Kohlendioxyd (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1095, 1096, 1105). — Gummiartige Masse.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_5H_9(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Aus dem Natriumsalz der Säure und salzsaurem Semicarbazid (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1106). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.).

**Äthylester**  $C_{12}H_{20}O_3 = O : C_2H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Beim Kochen der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1106). — Wurde nicht rein erhalten.  $K_{P_{19}}$ : ca. 150—155°.  $[\alpha]_D$ : ca. +34,4° (Aceton).

12. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2)(?)**, **3-Oxo-1.2.2-trimethyl-cyclopentyllessigsäure(?)**  $C_{10}H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ OC-C(CH_3)_2 \end{array} \rangle C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H (?)$$
 (H 621). Wurde als 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) (S. 428) erkannt (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 80; BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, *B.* 60, 1803).

13. **1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)(?)**  $C_{10}H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H (?)$$
 (E I 297). *B.* Bei der Oxydation von 1.1-Dimethyl-2-formyl-4-acetyl-cyclopentan(?) mit Permanganat oder Silberoxyd in Wasser (KOMPPA, ROSCHER, *A.* 470, 137, 150). — Leicht löslich in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung und braune Fällung. — Kupfersalz. Hellgrün. Amorph. Schwer löslich. — Silbersalz. Schwer löslich in kaltem Wasser; löst sich beim Erwärmen unter teilweiser Zersetzung. — Magnesiumsalz, Calciumsalz und Zinksalz sind leicht löslich. — Bleisalz. Schwer löslich.

14. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-(3)-essigsäure-(5)**  $C_{10}H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ OC-CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$
 Diese Konstitution kommt der Oxocarbonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (Pinonsäure von TIEMANN) (H 625) zu (KOMPPA, BECKMANN, *B.* 69 [1936], 2783; vgl. a. DELÉPINE, *Bl.* [5] 4 [1937], 1145).

15. **1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclobutan-essigsäure-(2)**, **2.2-Dimethyl-3-acetyl-cyclobutyllessigsäure, Pinonsäure**  $C_{10}H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC-CH_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$
 Die Pinonsäuren (l-, d- und dl-Pinonsäure) entstehen durch Oxydation der entsprechenden Pinene mit Permanganat; jede der drei Säuren tritt in einer festen und einer flüssigen Modifikation auf, die cis-trans isomer sind, ohne daß die Zuordnung bis jetzt feststeht; durch Behandeln mit Alkalien oder durch Erhitzen lassen sich die festen und die flüssigen Formen reversibel ineinander umwandeln (DELÉPINE, *Bl.* [5] 3 [1936], 1369; vgl. a. J. L. SIMONSEN, *The Terpenes*, 2. Aufl., Bd. II [Cambridge 1949], S. 147).

a) **Linksdrehende Pinonsäure, l-Pinonsäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 622; E I 297). Feste Form. Rotationsdispersion in Chloroform: DUPONT, BRUS, *A. ch.* [9] 19, 192. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzin.

**Semicarbazon des Äthylesters**  $C_{13}H_{22}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 152—154° (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2297 Anm.).

b) **Rechtsdrehende Pinonsäure, d-Pinonsäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 623; E I 298). Feste Form. F: 65° (Maquennescher Block) (PICON, *Bl.* [4] 45, 1063).  $[\alpha]_D^{20} = +93,5^\circ$ . —  $Bi(C_{10}H_{16}O_3)_3$ . Gelblich, amorph. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**Semicarbazon des Äthylesters**  $C_{13}H_{22}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 152—154° (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2297 Anm.).

c) **Inakt. Pinonsäure, dl-Pinonsäure**, „ $\alpha$ -Pinonsäure“  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 623; E I 298). Feste Form. Die Bildung aus akt. Pinen (vgl. H 623) scheint auf einer während der Oxydation stattfindenden Racemisierung zu beruhen (DUPONT, BRUS, *A. ch.* [9] 19, 193). Die von ASCHAN (*A.* 461, 22) beschriebene Bildung der Pinonsäure aus  $\Delta^4$ -Caren ist vermutlich durch beigemishtes Pinen verursacht (BEILSTEIN-Redaktion). — *Darst.* Man erhält dl-Pinonsäure in ca. 50%iger Ausbeute durch Oxydation von inakt. Pinen (Mischung aus französischem Terpentinöl und Aleppo-Terpentinöl) mit Permanganat bei 40—50° (vgl. H 623) (D., BR., *A. ch.* [9] 19, 196; vgl. a. RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 3, 767). — F: 105° (D., BR.).  $K_{p,0,3} = 140—150^\circ$  (R., PONTALTI, *Helv.* 7, 494).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 624). Krystalle (aus Methanol). F: 208° (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* 7, 494).

**Äthylester**  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von dl-Pinonsäure mit schwacher alkoholischer Salzsäure oder mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 3, 768). —  $K_p$ : ca. 110°;  $K_{p,0,3}$ : ca. 100° (R., TR., *Helv.* 3, 768, 773). — Bei der Kondensation mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht  $\alpha'$ -Carbäthoxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -[2.2-dimethyl-3-carbäthoxymethyl-cyclobutyl]-äthylenoxyd  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot C(CH_3) \begin{array}{c} O \\ | \\ CH \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. Nr. 2594) (R., TR., *Helv.* 4, 672).

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{13}H_{23}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 141° bzw. 136° (RUZICKA, TRÄBLER, *Helv.* 3, 768, 774).

16. 1-Isopropyl-2-acetyl-cyclopropan-essigsäure-(1), 1-Isopropyl-2-acetyl-cyclopropyleessigsäure,  $\alpha$ -Thujaketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC \\ | \\ H_2C \quad C \quad CH(CH_2)_2 \\ | \\ CH_3 \cdot CO_2H \end{array}$$
 (H 624; E I 298). V. Findet sich in Handelspräparaten von Thuja-Ölen (WALLACH, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1919, 334; C. 1920 I, 672).

Semicarbazon  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_3H_7[CH(CH_2)_2] \cdot CH_3 \cdot CO_2H$  (H 625; E I 298<sup>1)</sup>). F: 190° (SCHMIDT, B. 62, 106).

17. 1.1-Dimethyl-3-[ $\gamma$ -oxo-butyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2), 1.1-Dimethyl-3-[ $\beta$ -acetyl-äthyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_{16}O_3 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$ . Rechtsdrehende Form (vgl. OWEN, SIMONSEN, *Soc.*

1922, 1426). B. Durch Oxydation von d- $\Delta^4$ -Caren mit Permanganat in Aceton unter Kühlung; Reinigung über das Semicarbazon (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2296). — Hellgelbes viscoses Öl. — Gibt bei der Oxydation mit kalter alkalischer Natriumhypobromit-Lösung rechtsdrehende 1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-[ $\beta$ -propionsäure-(3)] (E II 9, 530) und Bromoform (S., *Soc.* 121, 2297). — Natriumsalz. Prismen (aus Natronlauge) (S., *Soc.* 121, 2296). Schwer löslich. — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 97—99° (S., *Soc.* 121, 2297).

Oxim  $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CO_2H$ . Prismen (aus verd. Methanol). F: 124—125° (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2296).  $[\alpha]_D^{20} = +44,9^\circ$  (Methanol; p = 2).

Semicarbazon  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Methanol). F: 182—183° (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2296).

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2297). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{11} = 133—135^\circ$ .

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{13}H_{23}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 119—120° (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2297).

18. 1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-essigsäure-(2), 2.2-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropyleessigsäure  $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$

B. Bei der Oxydation von rechtsdrehendem 1.1-Dimethyl-2-[ $\beta$ -oxo-äthyl]-3-acetonyl-cyclopropan mit Permanganat in verd. Aceton oder mit ammoniakalischer Silberlösung (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1598). — Öl.  $Kp_{13} = 175—182^\circ$ .  $D^{20} = 1,045$ .  $n_D = 1,4691$ . — Ist in alkal. Lösung gegen Permanganat beständig; in kalter schwefelsaurer Lösung entsteht cis-Caronsäure (E II 9, 519). Gibt beim Oxydieren mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung in der Kälte 1.1-Dimethyl-cyclopropan-diessigsäure-(2,3), Bromoform und Tetrabromkohlenstoff.

Semicarbazon  $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Methanol). F: 182—183° (Zers.) (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1599).

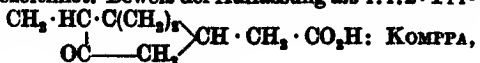
Methylester  $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1599). —  $Kp_{13} = 132—136^\circ$ .  $D^{20} = 1,019$ .  $n_D = 1,5021$ .

Semicarbazon des Methylesters  $C_{13}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 108—110° (SEMMLER, v. SCHILLER B. 60, 1599).

Äthylester  $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz, der Säure und Äthyljodid (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1599). —  $Kp_{13} = 140—142^\circ$ .  $D^{20} = 1,000$ .  $n_D = 1,4531$ .

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{15}H_{25}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 150—151° (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1599).

19. Ozocarbonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (VON TIEMANN als „Pinonsäure“ bezeichnet) (H 625). Die Säure wird später als  $\alpha$ -Campholonsäure bezeichnet. Beweis der Auffassung als 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-essigsäure-(5)



BRCKMANN, B. 69 [1936], 2783; vgl. a. DELÉPINÉ, *Bl.* [5] 4 [1937], 1145.

<sup>1)</sup> Das Ausgangsmaterial war vermutlich sterisch nicht einheitlich.

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{18}O_3$ .

1. **1-Acetyl-cyclohexan-essigsäure (1), 1-Acetyl-cyclohexylessigsäure**  $C_{11}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} C \begin{array}{l} \diagdown CH_2 \cdot CO \cdot H \\ \diagup CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Durch Erhitzen von 3.5-Dioxodicyclohexanspiran (E II 7, 558) mit Barytwasser auf  $200^\circ$  (NORRIS, *Soc.* 1926, 248). Aus dem Methylester beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 718). Neben anderen Produkten durch Erhitzen von 1-Acetyl-cyclohexan-malonsäure-(1) auf  $130-140^\circ$  (QU., *Soc.* 1929, 717). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $67^\circ$  (N.),  $73^\circ$  (QU.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (N.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und Petroläther (N.). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur das Lacton der 1-[ $\beta$ -Oxy-propenyl]-cyclohexylessigsäure (Syst. Nr. 2461).

Semicarbazon  $C_{12}H_{21}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Tafeln (aus Methanol). F:  $183,5^\circ$  (ZERS.) (NORRIS, *Soc.* 1926, 248),  $185^\circ$  (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 718).

Methylester  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-monomethylester mit Thionylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylzinkjodid in Benzol (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 718). —  $Kp_{15}$ :  $152^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0363.  $n_D^{20}$ : 1,4675. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung 3.5-Dioxodicyclohexanspiran. Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge entstehen neben der Säure geringe Mengen Cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

Semicarbazon des Methylesters  $C_{10}H_{19}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Methanol). F:  $137^\circ$  (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 718).

2. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2), p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2)**  $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH \cdot CH_3$ .

Nitril, 2-Cyan-p-menthanon-(3), Cyanmenthon  $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_9O(CH_2) \cdot CN$ . B. Bei der Behandlung von 4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indoxan in Äther mit Natriumäthylat-Lösung (RUFÉ, D. R. P. 477050; *C.* 1927 I, 2688; *Frdl.* 16, 2860). — Gelbliches Öl.  $Kp_{11}$ :  $162-164^\circ$ . — Liefert bei der Hydrierung mit der berechneten Menge Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure Oxymethylenmenthon und 2-Aminomethyl-p-menthanon-(3).

3. **1-Methyl-cyclopentanon-(2)-[ $\beta$ -isovaleriansäure]-(3),  $\beta$ -[2-Oxo-3-methyl-cyclopentyl]-isovaleriansäure**  $C_{11}H_{18}O_3 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot CO \begin{array}{l} \diagup CH \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Campherphoron mit Natriumcyanessigester in Benzol und nachfolgenden Behandeln mit Barytwasser (KON, NUTLAND, *Soc.* 1926, 3109). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). F:  $135^\circ$ .

4. **1.2.2-Trimethyl-3-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Acetocamphenylcarbonsäure**  $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \cdot CO \end{array} C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 628). B. Eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $67-70^\circ$ , der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht beim Kochen von Methyl-bromnitrocampa-anhydrid (E II 5, 67) mit alkoh. Natronlauge (GINNINGS, NOYES, *Am. Soc.* 44, 2572).

5. **1.1.2-Trimethyl-2-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)**  $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_3)_2C \cdot C(CH_3)_2 \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown H_2C \end{array}$ . B. Beim Kochen des Methylesters mit Essigsäure und Schwefelsäure (RUFÉ, *A.* 428, 178). — Tafeln (aus Petroläther oder Benzol). F:  $90^{(1)}$ .  $Kp_5$ :  $177^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+110,0^\circ$  (Benzol;  $p = 5$ ) (R., *A.* 428, 179). Rotationsdispersion in Benzol: R. Schwer löslich in Benzin, leichter in Benzol, Alkohol, Eisessig und Äther, leicht in Chloroform und Aceton.

Oxim  $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $165-166^\circ$  (RUFÉ, *A.* 428, 180).

Semicarbazon  $C_{12}H_{21}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $224^\circ$  (RUFÉ, *A.* 428, 179). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] wurden von MEISENHEIMER, THEILACKER (*A.* 493 [1932], 50) zwei Formen (F:  $84^\circ$  und  $85^\circ$ ) und von KOPPEA, ROHRMANN (*A.* 521 [1936], 237) ein bei  $76-78^\circ$  schmelzendes Monohydrat erhalten.

**Methylester**  $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5(CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Umsetzung von [d-Camphersäure]- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid (E II 9, 536) mit Methylmagnesiumjodid oder besser mit Zinkdimethyl in Benzol unter Kühlung (RUPE, A. 428, 173). — Öl.  $K_{p,15}$ : 130—131°.  $D_4^{20}$ : 1,0430.  $n_D^{20}$ : 1,4673;  $n_D$ : 1,4686;  $n_D$ : 1,4755;  $n_D$ : 1,4804.  $[\alpha]_D^{20}$ : —14,02° (unverdünnt);  $[\alpha]_D^{20}$ : —19,2° (Benzol;  $p = 10$ ); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösung in Benzol: *R.*, A. 428, 174. — Gibt beim Erhitzen mit Natrium und wenig Alkohol auf 180—190° sowie als Nebenprodukt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung  $C_{22}H_{32}O_4$  (s. u.). Beim Sättigen mit Chlorwasserstoff und längeren Aufbewahren des Reaktionsgemisches in der Kälte erhält man eine Verbindung  $C_{15}H_{20}O_3$  (s. u.).

Verbindung  $C_{15}H_{20}O_3$ . *B.* s. o. — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 85° (RUPE, A. 428, 175).  $K_{p,15}$ : 139—141°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

Verbindung  $C_{22}H_{32}O_4$ . *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). *F.*: 221—222° (RUPE, A. 428, 177). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalter Sodalösung. —  $Ag_2C_{22}H_{32}O_4$ . Weißer Niederschlag.

**Semicarbazon** des Methylesters  $C_{15}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5(CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 194° (RUPE, A. 428, 175).

6. **1.1-Dimethyl-4-[ $\beta$ -oxo-isopropyl]-cyclobutan-essigsäure-(2), Homopinocampferaldehydsäure**  $C_{11}H_{16}O_3 = OHC \cdot CH(CH_3) \cdot HC \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

*B.* Beim Erhitzen von  $\alpha'$ -Carboxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -[2.2-dimethyl-3-carboxymethyl-cyclobutyl]-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2594) im Vakuum auf 230° (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 4, 673). — Dickflüssiges Öl.  $K_{p,15}$ : 130—140°. Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung unter Kohlendioxydentwicklung. — Liefert beim Oxydieren mit Permanganat in verd. Kaliumcarbonatlösung Homopinocampfersäure (E II 9, 544). Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bromwasserstoffbildung. — Silbersalz. Schwer löslich.

**Semicarbazon**  $C_{15}H_{21}O_3N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_4(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystallpulver (aus Methanol). *F.*: 193—195° (ZERS.) (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 4, 674).

[DELITZSCH]

## b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_3$ .

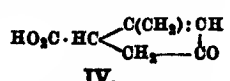
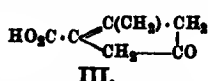
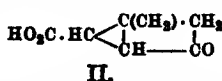
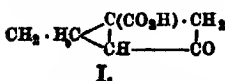
1. **Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1), 6-Oxo- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure** bzw. **Cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-carbonsäure-(1),  $\Delta^{1,6}$ -Dihydroallylsäure**  $C_7H_8O_3 = H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2H$  bzw.  $H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH : C(OH) \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2H$  (*H* 630).

*B.* Beim Behandeln von  $\Delta^{1,6}$ -Dihydroanthranilsäure (s. u.) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAZZA, CRAPETTA, *G.* 57, 299).

6-Imino- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure bzw. 6-Amino- $\Delta^{1,6}$ -dihydrobenzoesäure,  $\Delta^{1,6}$ -Dihydroanthranilsäure  $C_7H_8O_2N = H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot C : (NH) \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2H$  bzw.  $H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH : C(NH_2) \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2H$ .

*B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Anthranilsäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol; Isolierung erfolgt durch Sättigen der alkoh. Lösung des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff, Destillation unter vermindertem Druck und Verseifung des erhaltenen Äthylesters mit siedender 20%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom (MAZZA, CRAPETTA, *G.* 57, 295, 299). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 210° ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol. Wird aus den Salzen durch Kohlendioxyd nicht in Freiheit gesetzt. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure  $\Delta^{1,6}$ -Dihydroallylsäure. — Kupfersalz. Dunkelblau.

6-Imino- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure-Äthylester bzw.  $\Delta^{1,6}$ -Dihydroanthranilsäure-Äthylester  $C_9H_{12}O_3N = HN : C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $H_2N \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nach Mandarinenblüten riechendes Öl.  $K_{p,15}$ : 156—157° (MAZZA, CRAPETTA, *G.* 57, 299). — An der Luft beständig. Wird durch siedendes Wasser nicht verseift. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: ca. 170°.



2. **5 (oder 1) - Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1 oder 5) bzw. 2 - Methyl - cyclopentan - (1 oder 2) - on - (4) - carbonsäure - (1)**  $C_7H_8O_3$ , Formel I oder II bzw. III oder IV. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-

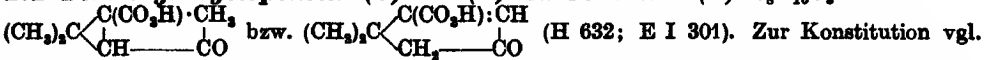


tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester oder -triäthylester (Syst. Nr. 1368a) mit Salzsäure (Goss, INGOLD, Soc. 1928, 1273). Entsteht in analoger Weise auch aus 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.4)-monomethylester (Syst. Nr. 1332) (G., I., Soc. 1928, 1273) und aus der niedrigerschmelzenden Form des 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylesters (Syst. Nr. 1368a) (G., I., Soc. 1928, 1275). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60°. — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung wurde nur Oxalsäure erhalten. — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

Oxim  $C_8H_{10}O_3N = CH_3 \cdot C_2H_4(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Essigester). F: 216° (Zers.) (Goss, INGOLD, Soc. 1928, 1273).

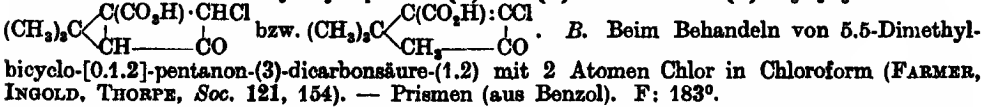
## 2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3$ .

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_{10}O_3 =$

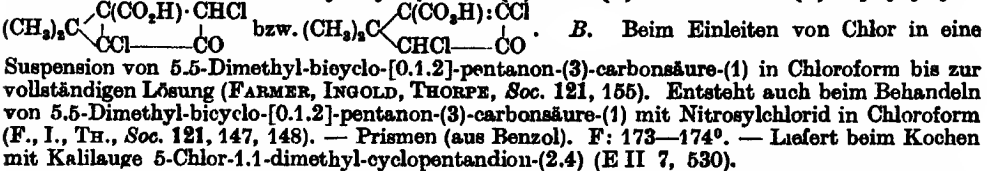


noch TORVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 20, S. 5; *C.* 1927 II, 1248. — B. Beim Erhitzen von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) mit Naphthalin auf 200—210° (FARMER, INGOLD, THORPE, Soc. 121, 146). — F: 180° (F., I., TH.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 40° di-trans-Caronsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-aconitsäure und eine bei 170° schmelzende Säure (F., I., TH., Soc. 121, 146). Gibt mit Chlor in Chloroform ein Dichlor-Derivat (s. u.) (F., I., TH., Soc. 121, 155), mit Brom in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen ein Monobrom-Derivat oder ein Dibrom-Derivat (s. u.) (F., I., TH., Soc. 121, 152; vgl. TORVONEN, A. 419 [1919], 212). Liefert beim Behandeln mit Nitrosylchlorid, erst unterhalb 0°, dann bei Zimmertemperatur, das Dichlor-Derivat und 5-Oximino-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (F., I., TH., Soc. 121, 147).

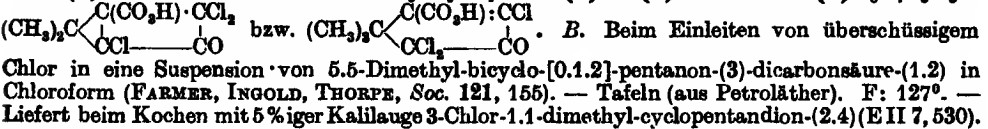
Monochlor-Derivat, 2-Chlor-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_9O_3Cl =$



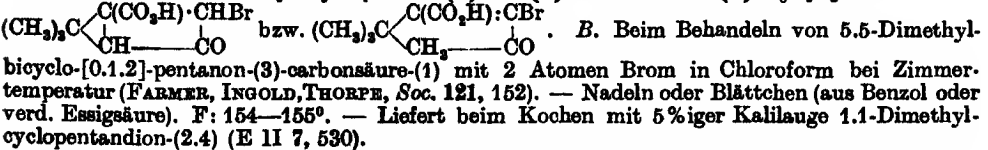
Dichlor-Derivat, 2,4-Dichlor-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3,5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_7O_3Cl_2 =$



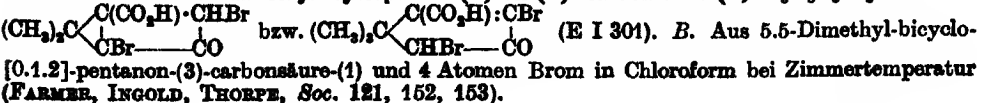
Trichlor-Derivat, 2,2,4-Trichlor-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3,5,5-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_5O_3Cl_3 =$



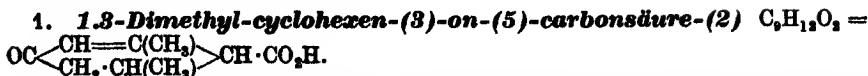
Monobrom-Derivat, 2-Brom-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3-Brom-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_9O_3Br =$



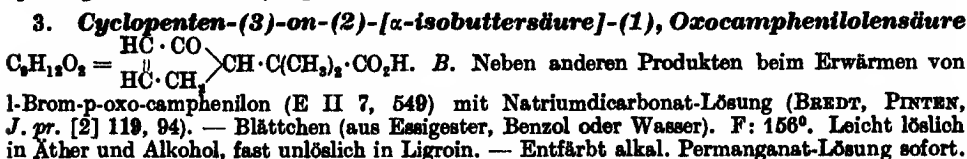
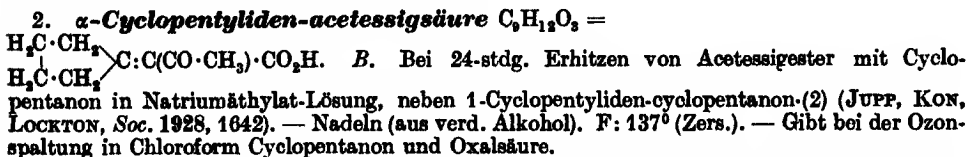
Dibrom-Derivat, 2,4-Dibrom-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3,5-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)  $C_8H_7O_3Br_2 =$



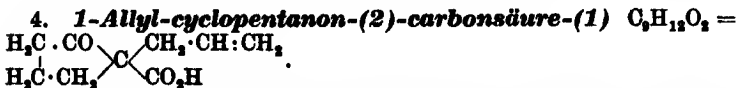
3. Oxo-carbonsäuren C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.



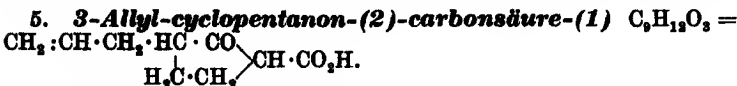
Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 634). Darstellung durch Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin und Erhitzen des entstandenen „Äthylidenbisacetessigesters“ mit Eisessig und konz. Schwefelsäure: HORNING, DENEKAS, FIELD, *Org. Synth.* 27 [1947], 24. — K<sub>p</sub>: 136—138°.



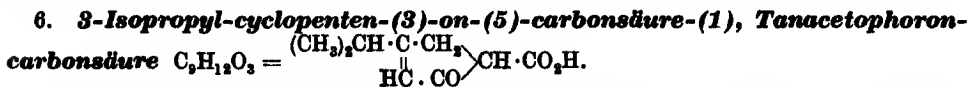
Semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Krystalle (aus Alkohol). F: 225° (Zers.) (BREEDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 95).



Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Neben α-Allyl-adipinsäure-diäthylester (S. 419 Z. 22 v. o.) bei der Einw. von Allylbromid auf die Natriumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters in siedendem Xylol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 446). — Öl. K<sub>p</sub><sub>11</sub>: 125°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Allyl-cyclopentanon-(2).

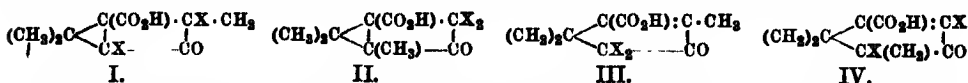


Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Behandeln von α-Allyl-adipinsäure-diäthylester (S. 419 Z. 22 v. o.) mit Natrium (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 446). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Allyl-cyclopentanon-(2).



Methylester C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (E I 302). B. Die Natriumverbindung entsteht auch bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf β-Tanacetogendicarbonsäure-dimethylester (E II 2, 667) (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 22; C. 1928 II, 39). — Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung ergibt 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)-methylester.

7. **2.5.5 (oder 4.5.5) - Trimethyl - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - carbonsäure - (1)** bzw. **1.1.3 (oder 1.1.5) - Trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Formel I oder II bzw. III oder IV (X = H) (H 634). Zur Konstitution



vgl. GRIMWOOD, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 3304, 3305; TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20; C. 1927 II, 1248. — Gibt bei der Chlorierung in Chloroform das Dichlor-Derivat (S. 437) (G., I., TH., *Soc.* 128, 3308). Liefert beim Behandeln mit Nitrosylchlorid in Chloroform bei 0° oder besser mit Isocamylnitrit und Chlorwasserstoff in Äther bei 0° 5-Oximino-1.1.3-trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) und das Dichlor-Derivat (G., I., TH., *Soc.* 128, 3307).

**Dichlor-Derivat, 2.4 (oder 2.2) - Dichlor - 2.5.5 (oder 4.5.5) - trimethyl - bicyclo - [0.1.2] - pentanon-(3) - carbonsäure-(1) bzw. 5.5 (oder 3.5) - Dichlor - 1.1.3 (oder 1.1.5) - trimethyl - cyclopenten-(2)-on-(4) - carbonsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_3Cl_2$ , Formel I oder II bzw. III oder IV (X = Cl). Zur Konstitution vgl. GRIMWOOD, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3307; TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 10; C. 1927 II, 1248. — B. s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: 142° (G., I., TH.).

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$ .

##### 1. $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-acetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3$ =

$H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \rangle C \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Kochen von Acetessigester mit Cyclohexanon in Natriumäthylat-Lösung (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1639). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 121° (Zers.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck erhält man Cyclohexylidenaceton und geringe Mengen  $\Delta^1$ -Cyclohexenylaceton. Gibt auch beim Kochen mit Wasser leicht Kohlendioxyd ab. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung oder mit Ozon in Chloroform Oxalsäure und Adipinsäure. Wird durch Dimethylsulfat und Natronlauge nicht verändert. Beim Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther und bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen zwei isomere Verbindungen  $C_{10}H_{14}O_3$  (s. u.).

Höher schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{14}O_3$ . B. Beim Kochen des Silbersalzes der  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-acetessigsäure mit Methyljodid in Äther (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1641). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 177°. Löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar. Gibt mit Natriumdicarbonat-Lösung keine Kohlendioxyd-Entwicklung. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

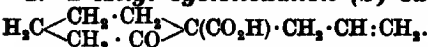
Niedrigers schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{14}O_3$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-acetessigsäure mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1641). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 80°. Hat keine sauren Eigenschaften. Gibt eine schwache Eisenchloridreaktion.

Semicarbazon der  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-acetessigsäure  $C_{11}H_{17}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Methanol). F: 196° (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1640).

$\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei 24-stdg. Kochen von Acetessigester mit Cyclohexanon in Natriumäthylat-Lösung (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1639). — Öl.  $Kp_{20}$ : 135°. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine intensiv rotviolette Färbung.

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{12}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 141° (JUPE, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1640).

##### 2. 1-Allyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{14}O_3$ =



Nitril, 1-Allyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)  $C_{10}H_{13}ON = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_9 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Allylbromid oder -jodid auf die Natriumverbindung des 1-Cyan-cyclohexanons-(2) in siedendem absolutem Alkohol (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, A. 441, 88; v. AU., B. 61, 416). — Schwach nach Campher riechendes Öl.  $Kp_{12}$ : 120—121°.  $D_4^{20}$ : 1,0179.  $n_D^{20}$ : 1,4784;  $n_D^{18,6}$ : 1,4815;  $n_D^{16}$ : 1,4885.

##### 1-Allyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_2$ =

$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_9 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CN$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, A. 441, 88).

##### 3. 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1), 2-Methoxyethyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{14}O_3$ =

$OC \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH} : C(CO_2H) \end{array} \rangle CH \cdot CH(CH_2)_2$  (H 634). B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Sauerstoff auf Buccocampher bei Gegenwart von Platinschwarz in wasserhaltigem Äther (CUSMANO, G. 53, 159, 164; CU., CARTINI, G. 54, 383). Bei der Oxydation von Buccocampher mit Permanganat (H 634) bildet sich primär  $\alpha$ - $\epsilon$ -Dioxo- $\beta$ -isopropyl- $\delta$ -nanthensäure (E II 3, 469), die bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) übergeht (ASAHINA, MITUHOJI, *J. pharm. Soc. Japan* 1922, Nr. 482, S. 2; C. 1922 III, 362; A., KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, 5; C. 1923 I, 1391; vgl. KONDAKOW, BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] 63 [1901], 75; SEMMLER, MCKENZIE, B. 39 [1906], 1165). Entsteht aus  $\alpha$ - $\epsilon$ -Dioxo- $\beta$ -isopropyl- $\delta$ -nanthensäure auch beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (A., KU.). Beim Erwärmen von  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -oxo- $\beta$ -isopropyl- $\delta$ -nanthensäure (E II 3, 517) mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CUSMANO, G. 53, 163). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 220—221° (ASAHINA, KUWADA).

**Oxim**  $C_{10}H_{14}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 634). *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat auf 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) oder auf  $\alpha$ , $\epsilon$ -Dioxo- $\beta$ -isopropyl- $\delta$ -anthensäure (ASAHINA, KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, 5, 6; *C.* 1923 I, 1391). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 185—186° (A., KU.), 190° (CUSMANO, *G.* 53, 164).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Analog dem Oxim (ASAHINA, KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, 4, 6; *C.* 1923 I, 1391). — Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 223°.

4. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)** bzw. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)**  $C_{10}H_{14}O_3 =$   

$$OC \begin{array}{l} \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2H$$
 bzw.  $HO \cdot C \begin{array}{l} \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2H$ , **Isophoroncarbonsäure**.

**Äthylester**  $C_{12}H_{18}O_3 = O \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 635; E I 303).  $D_4^{20}$ : 1,0342 (v. AUWERS, *B.* 60, 2138).  $n_D^{20}$ : 1,4776;  $n_D^{25}$ : 1,4813;  $n_D^{30}$ : 1,4902.

5. **1-Methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3)**,  **$\alpha$ -[5-Oxo-3-methyl- $\Delta^2$ -cyclopentenyl]-isobuttersäure**, **Oxofencholensäure**  $C_{10}H_{14}O_3 =$   

$$CH_3 \cdot C \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2H$$
. *B.* Bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf rechtsdrehendes 6-Brom-fenchandion-(2.5) (E II 7, 553) (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 86, 97). — Krystalle (aus Essigester oder Wasser). *F.*: 126—127°. Löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxidation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Oxy-2-methyl-hexan-tricarbonsäure-(2.3.5) (E II 8, 371) und etwas Dimethylmalonsäure. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform erhält man ein unbeständiges Dibromid (Prismen aus Benzol; *F.*: 136—137°), das bei der Einw. von Sodalösung, zum Teil auch schon beim Verdunsten der Reaktionslösung, in Bromoxofencholensäure (s. u.) übergeht.

**Oxim**  $C_{10}H_{14}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4(:N \cdot OH) \cdot C(\text{CH}_3)_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure). Wird von 130° an dunkel und schmilzt bei 160° (Zers.) (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 98). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Essigester, leicht in heißem Eisessig.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(\text{CH}_3)_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus wäbr. Alkoholl). *F.*: 212—216° (Zers.) (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 98).

**5-Brom-1-methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3)**, **Bromoxofencholensäure**  $C_{10}H_{13}O_3Br =$   

$$CH_3 \cdot C \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{Br} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2H$$
. *B.* Durch Einw. von Brom auf Oxofencholensäure in Chloroform und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Sodalösung (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 99). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 156—157°. — Entfärbt Permanganat-Lösung augenblicklich.

6. **1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{22}O_3 =$   

$$(CH_3)_2CH \cdot C \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2H$$
. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit kalter 8%iger Natronlauge (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 14, 15; *C.* 1928 II, 38). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 86—87° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-(3)-on-(5).

**Methylester**  $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4O(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des Tanacetophoroncarbonsäure-methylesters (S. 436) (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 15; *C.* 1928 II, 38). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 142—143°.  $D_4^{20}$ : 1,0415.  $n_D^{20}$ : 1,4764. Schwach rechtsdrehend. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin oder besser von kolloidem Palladium in alkoh. Lösung 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester.

7. **1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-essigsäure-(5)**, **5-Oxo-2,2,3-trimethyl- $\Delta^2$ -cyclopentenyllessigsäure**, **Oxocampholensäure von Bredt**, **Pinten**  $C_{10}H_{14}O_3 =$   

$$CH_3 \cdot C \cdot \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2H$$
. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, ISHIDATE, *B.* 67 [1934], 441. — *B.* Bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf 6-Brom-camphandion-(2.5) (E II 7, 558) (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 104). — Krystalle (aus Benzol oder Wasser). *F.*: 124,5° (B., P.). — Entfärbt Permanganat-Lösung (B., P.).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2C_2H_2(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 216—218°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 188—189° (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] 119, 104).

8. **1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-oxalylsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl- $\Delta^1$ -cyclopentenylglyoxylsäure, Oxocampholensäure von Chandrasena, Ingold,**

$\alpha$ -Keto- $\alpha$ -campholensäure  $C_{10}H_{14}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ HC-CH_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ HC-CH_2 \end{matrix}} \right\} CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Erwärmen von d- $\alpha$ -Campholensäure (E II 9, 44) mit Silberoxyd und Calciumoxyd in Wasser auf 60° (CHANDRASENA, INGOLD, Soc. 121, 1554). — Würfel (aus Äther). F: 125—126°. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Kohlenoxyd-Entwicklung und Verharzung.

Semicarbazon  $C_{11}H_{17}O_2N_2 = (CH_3)_2C_2H_4 \cdot C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (CHANDRASENA, INGOLD, Soc. 121, 1555).

9. **Cyclopentan-[4'-oxo-2'-carboxy-cyclopentan]-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2), Cyclopentan-spiro-cyclopentanon-carbonsäure  $C_{10}H_{14}O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}} \right\} CO$ .** B. Bei der Reduktion von Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-carbonsäure (S. 449) mit Natriumamalgam in Soda-lösung (INGOLD, LANFEAR, THORPE, Soc. 123, 3150). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 73° bis 74°. — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) und Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 99°.

Oxim  $C_{10}H_{14}O_2N = C_6H_5 \left\langle \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \left. \vphantom{\begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}} \right\} C:N \cdot OH$ . Prismen (aus Wasser). F: 176° (INGOLD, LANFEAR, THORPE, Soc. 123, 3151).

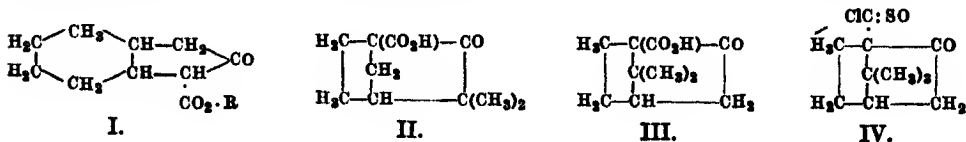
Semicarbazon  $C_{11}H_{17}O_2N_2 = C_6H_5 \left\langle \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \left. \vphantom{\begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}} \right\} C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Zers.) (INGOLD, LANFEAR, THORPE, Soc. 123, 3151).

10. **2-Oxo-oktahydroinden-carbonsäure-(1), Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel I (R = H).**

Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{12}H_{16}O_3$ , Formel I (R =  $C_2H_5$ ).

a) cis-Form. B. Beim Kochen von cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 152). — Erstarrt nicht bei Kühlung mit Kältemischung.  $K_{P21}$ : 170—173°. Gibt mit Eisenchlorid eine Farbreaktion. — Liefert beim Kochen mit 36%iger Schwefelsäure cis- $\beta$ -Hydrindanon. — Kupfersalz. Grün. Löslich in Äther.

b) trans-Form. B. Beim Kochen von dl-trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 153). — Erstarrt nicht bei Kühlung mit Kältemischung.  $K_{P20}$ : 160—163°. Gibt mit Eisenchlorid erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine blaue Färbung. — Gibt beim Kochen mit 36%iger Schwefelsäure dl-trans- $\beta$ -Hydrindanon. — Natriumsalz. Schwer löslich.



11. **3.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(1), Camphenonsäure  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel II.** Inaktive Form, dl-Camphenonsäure (E I 304). B. Durch Oxydation von inakt. Camphen-carbonsäure-(1) (E II 9, 65) mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 959). — F: 134° (H., Pr., A. 483 [1931], 236 Anm. 1).

12. **7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(1), Ketoptinsäure  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel III (H 636; E I 304).**

a) **Rechtsdrehende Form, d-Ketoptinsäure  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel III.** B. Durch Oxydation von „1<sup>1</sup>-Chlorsulfoxyd-d-campher“ (Formel IV; s. bei [d-Campher]-sulfonsäure-(1)-chlorid, Syst. Nr. 1572) mit Permanganat in heißer Soda-lösung (WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER, B. 56, 645, 647). Beim Erhitzen von 1<sup>1</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>,1<sup>1</sup>-dinitro-d-campher (E II 7, 103) mit Wasser oder mit Wasser und Calciumcarbonat oder Calciumhydroxyd im Rohr auf 180° (W., SCH., Str., B. 56, 648). Aus d-Ketoptinsäure-nitril durch Verseifung mit siedender 50%iger Schwefelsäure (W., SCH., Str., B. 56, 649). — Krystalle (aus Wasser). F: 234°.  $[\alpha]_D^{25} = +28,0^\circ$  (Benzol; c = 3). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150,5°.

**d-Ketopinsäure-nitril**  $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{12}O \cdot CN$ . *B.* Durch Reduktion von 1<sup>1</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-dinitro-d-campher (E II 7, 103) mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig (WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER, *B.* 56, 648). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 197—198°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +26,5° (Chloroform;  $c = 1$ ).

„1-Chlorsulfoxyd-d-campher“  $C_{10}H_{13}O_2ClS$ , Formel IV auf S. 439, s. bei [d-Campher]-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>)-chlorid, Syst. Nr. 1572.

*b)* **Linksdrehende Form, l-Ketopinsäure**  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel III auf S. 439. *B.* Entsteht analog der rechtsdrehenden Form aus den entsprechenden Derivaten der l-Campher-Reihe (WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER, *B.* 56, 645, 647, 649). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 234°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -27,7° (Benzol;  $c = 2,4$ ). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150,5°.

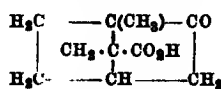
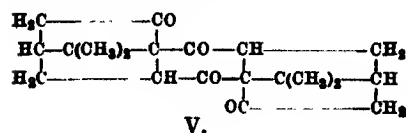
**l-Ketopinsäure-nitril**  $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{12}O \cdot CN$ . *B.* Analog d-Ketopinsäure-nitril (WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER, *B.* 56, 648). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 197—198°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -26,1° (Chloroform;  $c = 1$ ).

*c)* **Inakt. Form, dl-Ketopinsäure**  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel III auf S. 439. *F.*: 234° (WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER, *B.* 56, 647). — Ist für Frösche ungiftig (HILDEBRANDT bei WE., ST., *B.* 56, 1561). — Das Phenylhydrazon schmilzt nach WEDEKIND, SCHENK, STRÜSSER bei 126°.

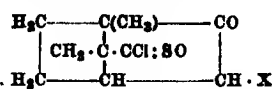
**dl-Ketopinsäure-anhydrid**  $C_{20}H_{26}O_5 = (C_9H_{13}O \cdot CO)_2O$ . *B.* Neben „Dinorcamphocyclohexandion“ (Formel V) bei der Einw. von Triäthylamin auf dl-Ketopinsäurechlorid in Benzol (WEDEKIND, WEINAND, *B.* 55, 948). — Krystalliner Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 182°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in hochsiedendem Ligroin und in Wasser. Löst sich nicht in kalter Sodalösung und kalter verdünnter Natronlauge. — Wird durch Wasser nicht angegriffen, durch heiße Sodalösung langsam, durch siedende Natronlauge schnell in dl-Ketopinsäure übergeführt.

**dl-Ketopinsäure-chlorid**  $C_{10}H_{13}O_2Cl = C_9H_{12}O \cdot COCl$ . *B.* Aus dl-Ketopinsäure und überschüssigem Thionylchlorid (WEDEKIND, WEINAND, *B.* 55, 947). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 109°. Läßt sich im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich allmählich an der Luft. Liefert beim Behandeln mit Triäthylamin in Benzol dl-Ketopinsäure-anhydrid und „Dinorcamphocyclohexandion“ (Formel V; E II 7, 857).

**dl-Ketopinsäure-amid**  $C_{10}H_{15}O_2N = C_9H_{13}O \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Äther). *F.*: 192,5° (WEDEKIND, *B.* 57, 666). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Kalilauge eine unbeständige, aminartig riechende Base.



VI.



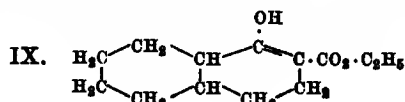
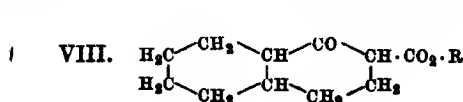
VII.

**13. 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(7), Isoketopinsäure**  $C_{10}H_{14}O_3$ , Formel VI. Inaktive Form. *B.* Durch Oxydation von  $\pi$ -Chlorsulfoxyd-dl-campher (Formel VII, X = H; Syst. Nr. 1572) mit sodaalkalischer Permanganatlösung (WEDEKIND, STRÜSSER, *B.* 56, 1559). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 245°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 200° (Zers.).

**3-Brom-7-chlorsulfoxyd-[d-campher]**  $C_{10}H_{13}O_2ClBrS$ , Formel VII (X = Br), s. bei 3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7<sup>1</sup>)-chlorid, Syst. Nr. 1572.

### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ .

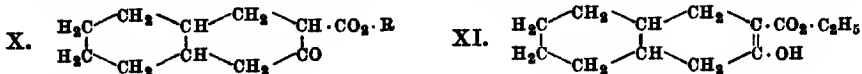
**1. 1-Oxo-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxo-dekahydro-naphthoesäure-(2), Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)**  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel VIII (R = H).



**1-Oxo-trans-dekahydronaphthoesäure-(2)-äthylester, trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester bzw. trans-1-Oxy- $\Delta^1$ -oktahydronaphthoesäure-(2)-äthylester**  $C_{13}H_{20}O_3$ , Formel VIII (R =  $C_2H_5$ ) bzw. Formel IX. Ist in festem Zustand reines Keton und zeigt erst nach dem Schmelzen Endreaktionen; frisch destillierte Präparate enthalten auf Grund der Molekularrefraktion und der Bromtitration ca. 40% Enol (HÜCKEL, *A.* 441, 40, 41). — *B.* Beim Kochen

von cis- oder trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[ $\gamma$ -buttersäure]-(2)-diäthylester mit Natrium-äthylat-Lösung (H., A. 441, 39). Beim Erhitzen von trans-Dekalon-(1)-oxalylsäure-(2)-äthylester auf 160—180° unter vermindertem Druck, neben trans- $\alpha$ -Dekalon (H., A. 441, 40, 41). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76°. Kp<sub>15</sub>: 171—172°. Ein frisch destilliertes Präparat zeigte D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0692; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4906. — Liefert beim Erwärmen mit 5%iger Kalilauge auf dem Wasserbad trans- $\alpha$ -Dekalon. Wird beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol zu trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[ $\gamma$ -buttersäure]-(2) aufgespalten.

2. 3-Oxo-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxo-dekahydro-naphthoesäure-(2), Dekalon-(2)-carbonsäure-(3) C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Formel X (R = H).



3-Oxo-trans-dekahydronaphthoesäure-(2)-äthylester, trans-Dekalon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. trans-3-Oxy- $\Delta^2$ -oktahydronaphthoesäure-(2)-äthylester C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Formel X (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bzw. Formel XI. B. Durch Kondensation von ca. 70%igem trans- $\beta$ -Dekalon mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung bei -10° bis -15° und Erhitzen des erhaltenen trans-Dekalon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylesters unter vermindertem Druck auf 180° (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 449). Beim Kochen von trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (H., G., B. 58, 450). — Platten (aus Petroläther). F: 46—47°. Kp<sub>20</sub>: 193°. Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge trans- $\beta$ -Dekalon. Wird beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol unter Bildung von trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2) gespalten.

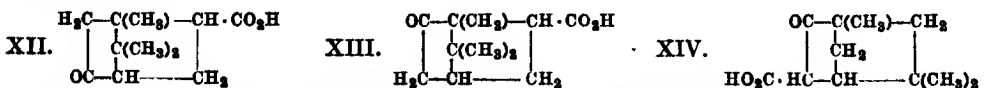
3. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(5)-carbonsäure-(2), Camphanon-(5)-carbonsäure-(2), Epicampher-carbonsäure-(6) C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Formel XII. B. Aus dem Semicarbazon beim Erwärmen mit 30%iger Salzsäure (MURAYAMA, TANAKA, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 527, S. 4; C. 1926 II, 2801). — Krystalle. F: 185°. Ist optisch inaktiv.

Semicarbazon C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Durch Verseifung von Epicampher-carbonsäure-(6)-methylester-semicarbazon mit heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MURAYAMA, TANAKA, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 517, S. 4; C. 1926 II, 2801). — Krystalle (aus Alkohol). F: 231°.

Epicampher-carbonsäure-(6)-methylester-semicarbazon C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus dem Methylester der linksdrehenden Camphan-carbonsäure-(2) (F: 78—81°) (E II 9, 50, Nr. 9a) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bei 70—80° und Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (MURAYAMA, TANAKA, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 527, S. 3; C. 1926 II, 2801). — Schuppen (aus Alkohol). F: 215°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser.

Epicampher-carbonsäure-(6)-äthylester-semicarbazon C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MURAYAMA, TANAKA, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 527, S. 4; C. 1926 II, 2801). — Prismen F: 213—214°.

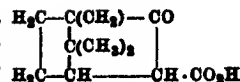
Epicampher-carbonsäure-(6)-isopropylester-semicarbazon C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (MURAYAMA, TANAKA, J. pharm. Soc. Japan 1926, Nr. 527, S. 4; C. 1926 II, 2801). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—197°.



4. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2), Camphanon-(6)-carbonsäure-(2), Campher-carbonsäure-(6) C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Formel XIII. Die von HOUBEN, PFANKUCH (B. 59, 2286) so formulierte Verbindung ist als Campher-carbonsäure-(4) (S. 446) erkannt worden (H., Pr., A. 489 [1931], 198).

5. 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(5), Isufenchocarbonsäure C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Formel XIV. B. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Isenfenchon von unbekanntem optischem Verhalten in Gegenwart von Natriumdraht in Äthe runter Kühlung (NAMETKIN, RUSCHENZEW, J. pr. [2] 106, 39). — Schmilzt unter Kohlendioxyd-Entwicklung bei 87—88°. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die bald in ein schmutziges Grau übergeht. — Zersetzt sich beim Aufbewahren auch im Dunkeln allmählich unter Bildung von Isenfenchon und einer bei 230—231° (Zers.) schmelzenden Substanz.

6. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbon- säure-(3), Campher-carbonsäure-(3), Camphanon-(2)- carbonensäure-(3), Camphocarbonsäure  $C_{11}H_{16}O_5$ , s. neben- stehende Formel.



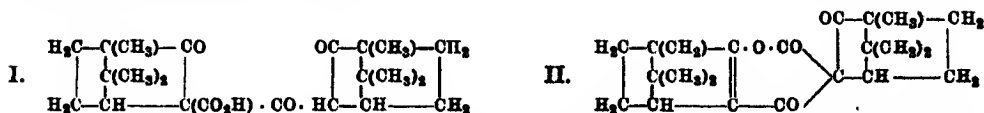
a) Rechtsdrehende Campher-carbonsäure-(3), d-Camphocarbonsäure

$C_{11}H_{16}O_5 = C_8H_{14} \begin{array}{l} CO \\ / \\ CH \end{array} \cdot CO_2H$  (H 642; E I 307). Zur Darstellung durch Umsetzung von d-Campher mit Natriumamid in Benzol und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (BRÜHL, B. 36 [1903], 1306; H 642) vgl. BREDT, J. pr. [2] 104, 9. — F: 126,5—127,5° (PASTANOGOW, Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst. 8, 7; C. 1925 I, 499). Zeigt Mutarotation; an Lösungen in Alkohol und m-Xylol wurden als Anfangswerte  $[\alpha]_D^{20} = +67,4^\circ$  bzw.  $+54,4^\circ$ , nach 2,5 Stdn.  $+60,9^\circ$  bzw.  $+40,3^\circ$  festgestellt (PAST.).  $[\alpha]_D^{20} = +50,5^\circ$  (Alkohol; c = 4),  $+51,0^\circ$  (3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Propionaldehyd; c = 3.3);  $[\alpha]_D^{20} = +44,3^\circ$  (Propionaldehyd; c = 2);  $[\alpha]_D^{20} = +60,1^\circ$  (Acetessigester; c = 2,4) (PASSERINI, G. 55, 727);  $[\alpha]_D^{20} = +34,9^\circ$  (Benzol; p = 10) (RUPPE, A. 428, 195). Rotationsdispersion in Benzol: R. — Über das pharmakologische Verhalten der Camphocarbonsäure und ihrer Ester vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1392.

Wismutsalz  $Bi(C_{11}H_{16}O_5)_2$ . Amorph. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in fetten Ölen (PICON, J. Pharm. Chim. [8] 8, 209; C. 1925 II, 1879). Pharmakologisches Verhalten: LEVADITI, Ann. Inst. Pasteur 42, 1489; C. 1929 I, 1370. — Uranylsalz  $UO_2(C_{11}H_{16}O_5)_2$ . Mikrokristallin. Zersetzt sich von 150—160° an (MÜLLER, Z. anorg. Ch. 109, 242, 271). Unlöslich in Wasser und Äther. Löst sich in Aceton mit blaßgelber, in Alkohol mit rötlicher Farbe.

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Camphocarbonsäure (und Camphocarbonsäurechlorid).

Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  (H 643). Ist nach STAUDINGER, SCHOTZ (B. 58, 1109) vielleicht als Campheryl-(3)-[3-carboxy-campheryl-(3)]-keton (Formel I) aufzufassen. — B. Aus der Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (s. u.), aus „cis-Dicamphocyclobutandion“ (S. 443) und „trans-Dicamphocyclobutandion“ (S. 443) beim Schütteln mit konz. Salzsäure (ST., SCH., B. 58, 1115, 1121). Beim Behandeln von 3-Brom-d-campher-carbonsäure-(3)-bromid mit Zinkwelle in Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd, neben geringeren Mengen der Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (ST., SCH., B. 58, 1117). — Kristalle (aus Eisessig). F: 262°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. Als einbasische Säure titrierbar. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung keine Färbung. — Geht beim Erhitzen auf ca. 290° unter 0,1 mm Druck wieder in die Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° über; daneben entsteht etwas Campher. Beim Erhitzen auf 260° unter gewöhnlichem Druck bilden sich reichliche Mengen Campher. Gibt bei 24-stdg. Erwärmen mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad eine Verbindung  $C_{21}H_{22}O_4$  oder  $C_{21}H_{20}O_3 + H_2O$  (s. u.). — Das Natriumsalz ist schwer löslich.



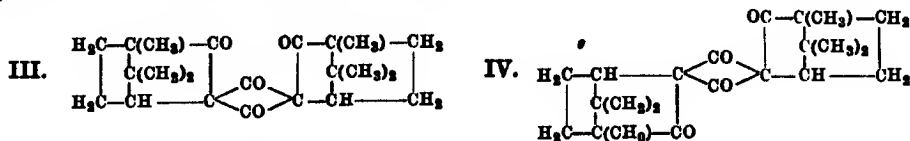
Verbindung  $C_{21}H_{22}O_4$  oder  $C_{21}H_{20}O_3 + H_2O$ . B. Bei 24-stdg. Erwärmen der Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 58, 1116). — Kristalle (aus wäßr. Alkohol). F: 180°. Gibt mit Eisenchlorid in Methanol eine tief blauviolette Färbung. — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum unter Bildung von „Dicamphoketon“ (S. 443).

Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (H 643). Besitzt vielleicht Formel II (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 58, 1108). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (ST., SCH., B. 58, 1114). — B. Aus d-Camphocarbonsäure-chlorid bei 1-stdg. Erhitzen auf 170° unter 12 mm Druck oder besser bei 3-tägigem Erwärmen auf 100° (ST., SCH., B. 58, 1113, 1114) oder bei der Einw. von Natriumphenolat (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 354). Bei 10 Min. langem Erhitzen von „cis-Dicamphocyclobutandion“ (S. 443) oder „trans-Dicamphocyclobutandion“ (S. 443) auf 160—170° (ST., SCH., B. 58, 1120). Neben überwiegenden Mengen der Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  (s. o.) beim Behandeln von 3-Brom-d-campher-carbonsäure-(3)-bromid mit Zinkwelle in Äther unter Durchleiten von Kohlendioxyd (ST., SCH., B. 58, 1117). Beim Erhitzen der Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  unter 0,1 mm Druck auf ca. 290° (ST., SCH., B. 58, 1115). — F: 195—196° (ST., SCH., P.).  $Kp_{12}$ : 230—235° (P.).  $[\alpha]_D^{20} = +303,1^\circ$  (Essigester; c = 5),  $+293,8^\circ$  (Benzol; c = 9) (ST., SCH.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol (P.). — Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren; beim Leiten des Dampfes über eine auf ca. 600° erhitze Kupferspirale unter vermindertem Druck erfolgt fast vollständige



Zersetzung (St., Sch., B. 53, 1114). Geht beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge, besser bei längerem Schütteln mit konz. Salzsäure in die Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  über (St., Sch., B. 53, 1115).

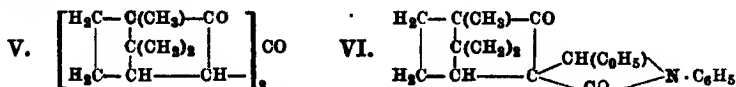
Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 152—153°, „cis-Dicamphocyclobutandion“. STAUDINGER, SCHOTZ (B. 53, 1110) schreiben dieser Verbindung Formel III zu; vgl. a. SCHROETER, B. 53, 1921; St., *Helv.* 7, 1.



B. Neben „trans-Dicamphocyclobutandion“ (s. u.) und geringen Mengen Camphocarbonsäure bei mehrtägigem Aufbewahren einer Lösung von d-Camphocarbonsäure-chlorid in Äther mit Chinolin unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 53, 1118). — Krystalle (aus Äther). F: 152—153°; gibt mit der „trans-Verbindung“ keine Schmelzpunktsdepression.  $[\alpha]_D^{20}$ : +116,3° (Benzol; c = 10), +126,8° (Essigester; c = 5). In kaltem Äther etwas schwerer löslich als die „trans-Verbindung“. Gibt mit 10%iger methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine ultramarinblaue Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens 10%iger methylalkoholischer Kalilauge in Violett umschlägt. — Färbt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sofort gelb; bei 10 Min. langem Erhitzen auf 160—170°, bei Versuchen zur Destillation im Hochvakuum oder beim Erhitzen in Petroläther im Rohr auf ca. 160° erfolgt Umwandlung in die Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (S. 442). Beim Schütteln mit konz. Salzsäure entsteht die Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  (S. 442). Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, beim Schütteln mit verd. Natronlauge und Äther oder beim Aufbewahren mit alkoh. Kalilauge in „Dicamphoketon“ (s. u.), beim Aufbewahren mit methylalkoholischer Kalilauge in d-Camphocarbonsäure-methylester über. Über Nebenprodukte der Spaltung durch Alkali vgl. St., Sch., B. 53, 1122. Ein Gemisch mit dem „trans-Isomeren“ (s. u.) gibt beim Erhitzen mit Chinon in Äther auf 150—160° im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr „Dicamphochinodimethan“ (E II 7, 751). Bei 6-stdg. Erhitzen von „cis-Dicamphocyclobutandion“ mit p-Toluidin auf 105° bildet sich d-Camphocarbonsäure-p-toluidid. Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenanilin in Petroläther auf 150—160° im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr die niedrigerschmelzende Verbindung  $C_{24}H_{20}O_2N$  (s. u.) und geringe Mengen des höher-schmelzenden Analogen.

Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  vom Schmelzpunkt 150—151°, „trans-Dicamphocyclobutandion“. STAUDINGER, SCHOTZ (B. 53, 1110) schreiben dieser Verbindung Formel IV zu; vgl. a. SCHROETER, B. 53, 1921; St., *Helv.* 7, 1. — B. s. o. bei „cis-Dicamphocyclobutandion“. — Nadeln (aus Methanol). F: 150—151°; gibt mit der „cis-Verbindung“ keine Schmelzpunktsdepression (St., Sch., B. 53, 1119).  $[\alpha]_D^{20}$ : +61,1° (Benzol; c = 10), +62,9° (Essigester; c = 5). In kaltem Äther etwas leichter löslich als die „cis-Verbindung“. Gibt mit 1 Tropfen 10%iger methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von 1 Tropfen 10%iger methylalkoholischer Kalilauge in Granatrot umschlägt. — Färbt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt erst nach einigen Sekunden gelb; gleicht im übrigen chemischen Verhalten der „cis-Verbindung“.

„Dicamphoketon“  $C_{21}H_{20}O_3$ , vielleicht Di-campheryl-(3)-keton, Formel V. B. Aus „cis-Dicamphocyclobutandion“ (s. o.) und „trans-Dicamphocyclobutandion“ (s. o.) beim Aufbewahren mit alkoh. Kalilauge, beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder besser bei 4-tägigem Schütteln einer äther. Lösung mit verd. Natronlauge (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 53, 1122). Bei der Destillation der Verbindung  $C_{21}H_{20}O_4$  oder  $C_{21}H_{20}O_3 + H_2O$  (S. 442) im Hochvakuum (St., Sch., B. 53, 1116). — Krystalle (aus Methanol). F: 180—182°. Die Lösung in Methanol gibt mit 1 Tropfen 10%iger methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine kobaltblaue Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens 10%iger methylalkoholischer Kalilauge in Rötlich-braun übergeht.



Niedrigerschmelzende Verbindung  $C_{24}H_{20}O_2N$ , vielleicht Lactam der 3-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-campher-carbonsäure-(3), Formel VI. B. Neben geringen Mengen des höher-schmelzenden Isomeren beim Erhitzen von „cis-Dicamphocyclobutandion“ (s. o.) oder „trans-Dicamphocyclobutandion“ (s. o.) mit Benzylidenanilin in Petroläther auf 150—160° im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 53, 1112, 1123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +93,2° (Essigester; c = 5).

Höher-schmelzende Verbindung  $C_{24}H_{22}O_3N$ , vielleicht stereoisomer mit der vorangehenden Verbindung. *B. s.* im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 195° bis 196° (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* 53, 1123).

**d-Camphocarbonsäure-methylester**  $C_{15}H_{14}O_3 = C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array} \right.$  (*H* 644; *E I* 307).

Über Keto-Enol-Desmctropie vgl. SCHROETER, *B.* 53, 1919. — *B.* Aus d-Camphocarbonsäurechlorid und Methanol (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* 53, 1122; PALFRAY, *A. ch.* [9] 20, 348). —  $K_{P_{12-16}}$ : 146° (ST., SCHO.);  $K_{P_{12-18}}$ : 123—124° (PASTANOGOW, *C.* 1925 I, 498).  $\alpha_D^{25}$ : +66,18° ( $l = 10$  cm) (PAST.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +18,4° (Benzol;  $c = 0,3$  bis 3), +59,6° (Alkohol), +54,4° (Äther), +59,0° (Essigester), +62,3° (Chloroform), +62,7° (Aceton) (SCHB.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +57,9° (Essigester;  $c = 3$ ) (ST., SCHO.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +157,9° (in Gegenwart von 1 Atom Natrium in Benzol), +145,3° (in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in Benzol), +141,2° (in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol) (SCHB.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumamid in Benzol und mit Jodessigsäuremethylester in Benzol oder Bromessigsäuremethylester in Xylol, zuletzt bei Siedetemperatur d-Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester (Syst. Nr. 1332), dem vielleicht geringe Mengen des isomeren Enolderivats  $C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array} \right.$  beigemischt sind (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1193; *P., A. ch.* [9] 20, 348, 372, 383).

**d-Camphocarbonsäure-äthylester**  $C_{17}H_{20}O_3 = C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \right.$  (*H* 644; *E I* 307).

Die Bromtitration ergibt ca. 0,5% Enol-Gehalt; die 1%ige alkoholische Lösung weist etwa den gleichen Enol-Gehalt auf (DIECKMANN, *B.* 55, 2486). — *B.* Aus d-Camphocarbonsäurechlorid und Äthylalkohol (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* 53, 1113). Beim Kochen von Homocampfersäurediäthylester mit Natrium in Xylol (RUZICKA, *Helv.* 3, 755). —  $K_{P_{20}}$ : 166° (D.);  $K_{P_{14}}$ : 156° (ST., SCH.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +60,25° (unverdünnt), +21,1° (Benzol;  $p = 10$ ) (RUPE, *A.* 428, 195). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: RUPE. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün (RUZ., *Helv.* 3, 753). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 200° außer Homocampfersäurediäthylester (vgl. HALLER, MINGUIN, *C. r.* 110 [1890], 410) auch Homocampfersäure- $\alpha$ -äthylester und Campher (RUZ., *Helv.* 3, 754). Reagiert (nach Behandlung mit Natriumamid in Benzol) mit Jodessigsäureäthylester in Benzol oder Bromessigsäureäthylester in Xylol analog der vorangehenden Verbindung (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1194; *P., A. ch.* [9] 20, 351, 383).

**d-Camphocarbonsäureester des Campholcarbinols**  $C_{21}H_{24}O_3 =$

$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_9H_{13}(CH_2)_4 \end{array} \right.$ . *B.* Aus Campholcarbinol (*E II* 6, 54) und d-Camphocarbonsäurechlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Krystalle. *F.*: 145°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die alkob. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün bis violett.

**d-Camphocarbonsäure-benzylester**  $C_{18}H_{22}O_3 = C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ . *B.* Durch Er-

wärmen von d-Camphocarbonsäurechlorid mit Benzylalkohol und Pyridin (PALFRAY, *A. ch.* [9] 20, 357). Entsteht auch bei der Einw. von Benzyljodid auf das Natriumsalz der d-Camphocarbonsäure in siedendem Aceton (*P.*). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). *F.*: 52—53°.  $K_{P_{12}}$ : 223° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +58,2° (absol. Alkohol;  $c = 2$ ). — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und von Bromessigsäuremethylester in Xylol d-Campher-[carbonsäure-(3)-benzylester]-[essigsäure-(3)-methylester] (Syst. Nr. 1332).

**d-Camphocarbonsäure-chlorid**  $C_{11}H_{16}O_2Cl = C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot COCl \end{array} \right.$ . *B.* Beim Aufbewahren

von d-Camphocarbonsäure mit Thionylchlorid in der Kälte (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* 53, 1113). — Krystallisiert aus Petroläther bei Kühlung mit Kältemischung in Nadeln, die bei Handwärme schmelzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reagiert lebhaft mit Wasser (ST., SCH.). Spaltet bei 1-stdg. Erhitzen auf 170° bei 12 mm Druck oder besser bei 3-tägigem Erwärmen auf 100° Chlorwasserstoff ab und geht in die Verbindung  $C_{21}H_{22}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (*S.* 442) über (ST., SCH., *B.* 53, 1113). Diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Natriumphenolat (PALFRAY, *A. ch.* [9] 20, 354), während man bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Hilfe von Chinolin die bei 152—153° bzw. bei 150—151° schmelzenden Verbindungen  $C_{22}H_{28}O_4$  (cis- und trans-Dicamphocyclobutandion, *S.* 443) erhält (ST., SCH., *B.* 53, 1118). Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff und nachfolgenden Einleiten von Bromwasserstoff erhält man 3-Brom-d-campher-carbonsäure-(3)-bromid (ST., SCH.).

**d-Camphocarbonsäure-amid**  $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$  (H 645; E I 307).

E I 307, Z. 4 v. u. statt „Rhombisch bisphenoidische“ lies „Monoklin prismatische“.

E I 308, Z. 3 v. o. statt „906“ lies „1906“.

**d-Camphocarbonsäure-nitril, 3-Cyan-d-campher,  $\alpha$ -Cyan-d-campher**  $C_{11}H_{15}ON = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ | \\ CH \cdot CN \end{array}$  (H 646). B. Entsteht in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlorocyan in eine

durch Umsetzung von d-Campher mit Natriumamid in Toluol erhaltene Lösung von Natriumcampher bei Siedetemperatur (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 311). — Drehungsvermögen von geschmolzenem 3-Cyan-d-campher:  $[\alpha]_{D}^{150} = +60,50^\circ$ ;  $[\alpha]_{D}^{155} = +61,79^\circ$ ;  $[\alpha]_{D}^{160} = +64,36^\circ$ ; von gelöstem 3-Cyan-d-campher ( $c = 2,5$ ):  $[\alpha]_{D}^{150} = -3,7^\circ$  (Benzol),  $+41,4^\circ$  (Methanol),  $+44,8^\circ$  (Alkohol),  $+178,2^\circ$  (verd. Kalilauge) (LUCAS, BIQUARD, C. r. 189, 1078). Drehungsvermögen von geschmolzenem und gelöstem 3-Cyan-d-campher für  $\lambda = 546$  und  $436 m\mu$ : L., B. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol [d-Campheryl-(3)-

methylen]-[3-aminomethyl-d-campher]  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot HC \end{array} \begin{array}{l} OC \\ | \\ C_8H_{14} \end{array}$  (Syst. Nr. 1873) und

wenig 3-Methyl-d-campher (RUPE, HODEL, Helv. 7, 1026; R., D. R. P. 477050; C. 1929 II, 3186; Frd. 16, 2859; vg. R., GLENZ, Helv. 5, 938). Analog der Reaktion mit Natrium in Alkohol (HALLER, C. r. 109 [1889], 69; H 646) verläuft auch die Einw. von Natrium in o-, m- oder p-Kresol im Rohr bei 200—220° unter Bildung von Cyancampholsäure-o-, m- oder p-tolyester (E II 9, 544) (PALFRAY, C. r. 172, 981; A. ch. [9] 20, 311).

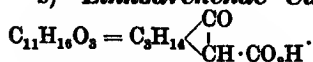
**3-Brom-d-campher-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CBr \cdot CO_2H \end{array}$  (H 647; E I 308).

Zeigt keine Mutarotation (PASTANOGOW, Izv. Izmovo-Voznesensk. politech. Inst. 8, 6; C. 1925 I, 498). — Geschwindigkeit der Zersetzung der Lösungen in Acetophenon und 2-Nitro-toluol in Gegenwart von Anilin und Chinidin bei 25° und 40°: P., Ph. Ch. 112, 450, 455, 456.

**3-Brom-d-campher-carbonsäure-(3)-bromid**  $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CBr \cdot COBr \end{array}$  . B. Beim

Behandeln von d-Camphocarbonsäure-chlorid mit Brom in Schwefelkohlenstoff und nachfolgenden Einleiten von Bromwasserstoff (STAUDINGER, SCHOTZ, B. 58, 1116). — Krystalle (aus Petroläther). F: 80—81°. — Zersetzt sich rasch an der Luft. Beim Behandeln der Lösung in absol. Äther mit Zinkwolle unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhält man die Oxo-carbonsäure  $C_{22}H_{30}O_5$  (S. 442) und geringe Mengen der Verbindung  $C_{22}H_{32}O_4$  vom Schmelzpunkt 196° (S. 442).

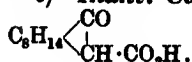
b) **Linksdrehende Campher-carbonsäure-(3), l-Camphocarbonsäure**



**Linksdrehende 3-Brom-campher-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CBr \cdot CO_2H \end{array}$  (E I

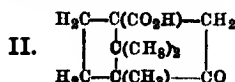
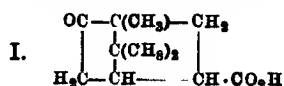
308). Geschwindigkeit der Zersetzung von Lösungen in Acetophenon und 2-Nitro-toluol in Gegenwart von Chinidin bei 40°: PASTANOGOW, Ph. Ch. 112, 455, 456.

c) **Inakt. Campher-carbonsäure-(3), dl-Camphocarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_2 =$



**Inakt. 3-Brom-campher-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CBr \cdot CO_2H \end{array}$  (E I 309).

Geschwindigkeit der Zersetzung von Lösungen in Acetophenon und 2-Nitro-toluol in Gegenwart von Chinidin bei 40°: PASTANOGOW, Ph. Ch. 112, 455, 457.



7. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(3), Camphanon-(6)-carbonsäure-(3), Campher-carbonsäure-(5), p-Camphocarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_2$ , Formel I. Inaktive Form B. Bei der Oxydation von inakt. Isoborneol-carbonsäure-(5) (S. 21) mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (BREDT, J. pr. [2] 104, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

8. 4.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3)-carbonsäure-(1), Camphanon-(2)-carbonsäure-(4), Campher-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{18}O_3$ , Formel II auf S. 445. Inaktive Form. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 489 [1931], 198. — B. Durch Oxydation von 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (S. 21) mit sodaalkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbad (H., Pr., B. 59, 2296); man reinigt über das Amid (H., Pr., A. 489, 216). — Krystalle (aus Wasser). F: 238—240° (H., Pr., A. 489, 216). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (H., Pr., B. 59, 2296). — Liefert bei der Kalischmelze bei 230—250° 1.1.5-Trimethylcyclopentan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)(?) (E II 9, 544) (H., Pr., B. 59, 2297).

2-Oximino-camphan-carbonsäure-(4), Campheroxim-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{17}O_3N = HO \cdot N : C_{10}H_{16} \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Campher-carbonsäure-(4) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2297). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 220° (Zers.). Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, Ligroin, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

Campher-oximacetat-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{15} \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Campheroxim-carbonsäure-(4) mit Acetylchlorid (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2297). — F: ca. 210° (Zers.).

Campher-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_{13}H_{20}O_3 = O : C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Campher-carbonsäure-(4) mit alkoh. Schwefelsäure (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2296). —  $Kp_{17}$ : 148—149°. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Isoamylnitrit in der Kälte geringe Mengen 3-Isonitroso-campher-carbonsäure-(4) (S. 562) und andere Produkte.

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_3$ .

1. 2-n-Valeryl-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), Sedanonsäure  $C_{13}H_{18}O_3 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH_2 \\ \diagup CH \end{array} \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2$  (H 648). V. In geringer Menge in der chinesischen Droge Haiung-Ch'uang (= der Wurzel von *Cnidium officinale* Mak.) (MURAYAMA, ITAGAKI, C. 1923 III, 252; Chem. Abstr. 17 [1923], 3495).

2. 2'-Oxo-dicyclopentyl-essigsäure-(1)  $C_{13}H_{18}O_3 = H_2C \cdot CH_2 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot HC \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$ . B. Beim Kochen von 2'-Oxo-dicyclopentyl-cyanessigsäure-(1)-äthylester mit Barytwasser (KON, NUTLAND, Soc. 1926, 3107). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 135°. — Bariumsals. Schwer löslich.

Semicarbazon  $C_{13}H_{21}O_3N_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_5H_8 \cdot C_5H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (KON, NUTLAND, Soc. 1926, 3108).

3. [4-Oxo-5-methyl-2-carboxy-cyclopentan]-cyclohexan-spiran-(1.1'), 5-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2), 4-Methyl-5-cyclohexan-spiro-cyclopentan-3-on-1-carbonsäure  $C_{13}H_{18}O_3 =$

$H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \diagup CH(CH_2) \cdot CO \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopentan-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)-methylester-(2)-äthylester-(4) (Syst. Nr. 1369) mit 57%iger Jodwasserstoffsäure auf 135—150° (INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1689). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 114—116°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat oder Kaliumferricyanid harzartige Produkte.

Semicarbazon  $C_{13}H_{21}O_3N_3 = C_5H_{10} \begin{array}{l} \diagup CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(CH_2) \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$ . F: 223° (INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1689).

4. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-essigsäure-(3), [d-Campher]-(3)]-essigsäure, [d-Campher]-essigsäure-(3)  $C_{13}H_{18}O_3$ , s. nebenstehende Formel (E I 309). B. Beim Erhitzen von [d-Campher]-carbon-säuremethylester-(3)-essigsäure-(3) oder von [d-Campher]-carbon-säure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester mit konz. Salzsäure im Rehr auf 170—190° (HALLER, PALFRAY, C. r. 176, 1196; P., A. ch. [9] 20, 362, 363). — F: 84—85° (H., P.; P.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +72,6° (absol. Alkohol; o = 2) (P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Benzol: RUPF, A. 428, 335, 337. — Zersetzt sich anscheinend beim Aufbewahren (R.). — Ba( $C_{13}H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (P.).

Äthylester  $C_{14}H_{20}O_3 = C_5H_{10} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  (E I 309). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Benzol: RUPF, A. 428, 337.

**Ester des 2-Methyl-butanols-(2)**  $C_{17}H_{28}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \cdot B.$

Beim Erwärmen von [d-Campheryl-(3)]-essigsäure-chlorid (E I 310) mit 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, A. 442, 91). — Hellgelbes Öl.  $K_{P_{10,5}}$ : 178° bis 180°; siedet im Hochvakuum bei 93—94°.  $D_4^{20}$ : 1,0042.  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +49,57°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +65,42°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +80,55°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +114,55° (unverdünnt). — Verfärbt sich beim Aufbewahren.

**Ester des 3-Methyl-pentanols-(3)**  $C_{15}H_{26}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3 \end{array} \cdot B.$

Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, A. 442, 92). — Öl.  $K_{P_{12,5}}$ : 188° bis 190°; siedet im Hochvakuum bei 102—103°.  $D_4^{20}$ : 1,0047.  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +48,81°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +64,26°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +79,09°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +112,42° (unverdünnt).

**Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2)**  $C_{17}H_{28}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \cdot B.$

B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 91). — Hellgelbes Öl. Siedet im Hochvakuum bei 92—93°.  $D_4^{20}$ : 1,0212.  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +49,01°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +64,79°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +79,89°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +113,71° (unverdünnt). — Wird kurz nach der Destillation vorübergehend dunkler; färbt sich bei längerem Aufbewahren violettstichig rot.

**Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3)**  $C_{15}H_{26}O_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \cdot B.$  Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 92). — Grünliches, in der Durchsicht etwas rotstichiges Öl.  $K_{P_{14,5}}$ : 188—190°; siedet im Hochvakuum bei 102—103°.  $D_4^{20}$ : 1,0283.  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +49,34°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +65,30°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +80,52°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +114,46° (unverdünnt). — Wird kurz nach der Destillation vorübergehend dunkler und zeigt dabei abnorme Rotation.

**Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2)**  $C_{17}H_{24}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH \end{array} \cdot B.$

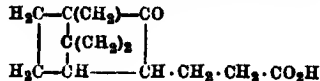
B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 90). — Dickes gelbes Öl von campherartigem Geruch.  $K_{P_{11,5}}$ : 178—180°; siedet im Hochvakuum bei 92—93°.  $D_4^{20}$ : 1,0376.  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +45,59°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +60,25°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +74,34°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +106,03° (unverdünnt).

**Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3)**  $C_{15}H_{26}O_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C \cdot CH \end{array} \cdot B.$  Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 91). — Dickes gelbes Öl.  $K_{P_{12,5}}$ : 188°; siedet im Hochvakuum bei 102—103°.  $D_4^{20}$ : 1,0279.  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +47,79°;  $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$ : +63,27°;  $[\alpha]_{D_{20},1}^{25}$ : +78,07°;  $[\alpha]_{D_{20},11}^{25}$ : +111,94° (unverdünnt).

## 7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{26}O_2$ .

**1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-[β<sub>2</sub>-propionsäure]-(3), β-[d-Campheryl-(3)]-propionsäure, d-Campher-[β-propionsäure]-(3)**  $C_{15}H_{26}O_2$ , s. nebenstehende Formel (H 651). B. Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender 10%iger Natronlauge (RUPE, TSCHOPP, *Helv.* 8, 352). — Nadeln (aus Benzin). F: 63—64°.  $K_{P_{10}}$ : 198—199°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin.



**Äthylester**  $C_{15}H_{24}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \cdot B.$  Durch Hydrierung von

β-[d-Campherylid-(3)]-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäßr. Alkohol (RUPE, TSCHOPP, *Helv.* 8, 352). — Fast geruchloses Öl.  $K_{P_{10}}$ : 169—170°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[γ-Oxy-propyl]-camphanol-(2) (E II 6, 760) und „Borneol-β-propionsäure“ (S. 23).

**Chlorid**  $C_{15}H_{24}O_2Cl = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl \end{array} \cdot B.$  Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einw. von Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid auf β-[d-Campheryl-(3)]-propionsäure (RUPE, TSCHOPP, *Helv.* 8, 353). — Blaugelbes Öl.  $K_{P_{10}}$ : 142—144°.

**Amid**  $C_{15}H_{24}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} \cdot B.$  Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther (RUPE, TSCHOPP, *Helv.* 8, 353). — Tafeln (aus Benzol). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzin, Benzol und Wasser.

Hydrobromid der  $\beta$ -[d-Campherylliden-(3)]-propionsäure  $C_{13}H_{19}O_3Br =$ 

$C_5H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$  oder  $C_5H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -[d-Campherylliden-(3)]-propionsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 0° (RUFÉ, TSCHOFF, *Helv.* 8, 354). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 112° (Zers.).

8. Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{22}O_3$ .

„*Norcedrenketosäure*“  $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und bei „*Norcedrendicarbonsäure*“ (E II 9, 569) zitierte Literatur<sup>1)</sup>. — B. Man ozonisiert Cedrenon (E II 7, 269) in Eisessig-Lösung und behandelt das entstandene Ozonid mit Chromessigsäure oder erwärmt es auf dem Wasserbad (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 58). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 113—114°.  $Kp_{0,5}$ : 174—175°. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung „*Norcedrendicarbonsäure*“.

Semicarbazon  $C_{15}H_{25}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 242—244° (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 59).

Methylester  $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der *Norcedrenketosäure* und Methyljodid (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 70). —  $Kp_{0,5}$ : 135°. — Beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther entsteht ein Methylester  $C_{15}H_{28}O_3$  (E II 9, 570).

9. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{24}O_3$ .

1. *1-Methyl-4-isopropyl-2-[ $\gamma$ -oxo-butyl]-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)*  $C_{16}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CH(CH_3) \\ \diagdown C(CO_2H) \end{array} : C[CH(CH_2)_2] > CH_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II 6, 110.

2. „*Cedrenketosäure*“  $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{11}H_{18} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 652; E I 310). Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und bei „*Norcedrendicarbonsäure*“ (E II 9, 569) zitierte Literatur<sup>1)</sup>. — B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von Cedren (E II 5, 350) mit Braunstein und 50%iger Schwefelsäure (DEUSSEN, J. pr. [2] 117, 298) oder mit Chromessigsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 57). —  $Kp_{0,5}$ : 175—185°.

Semicarbazon  $C_{16}H_{27}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{11}H_{18} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 652; E I 310). F: 245° (DEUSSEN, J. pr. [2] 117, 299).

Äthylester  $C_{17}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{11}H_{18} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{0,5}$ : 140—144° (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 57).

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{18}H_{29}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{11}H_{18} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162° (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 57).

10. Oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_{20}O_3$ .

*12-[ $\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-dodecanon-(11)-carbonsäure-(1),  $\lambda$ -Oxo-chaulmoograsäure,  $\lambda$ -Keto-chaulmoograsäure*  $C_{16}H_{20}O_3 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des rohen Nitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 1075). — Blättchen (aus Aceton oder Petroläther). F: 76°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Hydrazin und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 195—205° dl-Chaulmoograsäure (E II 9, 61). — Bariumsalz. Unlöslich in heißem Wasser.

Semicarbazon  $C_{17}H_{23}O_3N_3 = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Alkohol, Methanol oder Essigester). F: 123° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 1076). Schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Amid  $C_{16}H_{21}O_2N = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. In geringer Menge bei unvollständiger Verseifung des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 1076). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, löslich in Alkohol.

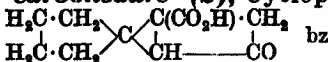
Nitril  $C_{16}H_{23}ON = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CN$ . B. Man kondensiert  $\omega$ -Cyan-undecylsäurechlorid mit Natriumacetessigester in Benzol + Toluol, behandelt das Reaktionsprodukt erneut mit Natrium in siedendem Toluol, setzt bei 50° mit 3-Chlor-cyclopenten-(1) um, kocht zur

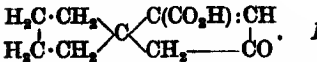
<sup>1)</sup> Vgl. s. PLATTNER, *Chimia* 2 [1948], 248; zit. nach *Ang. Ch.* 1949, 109.

Entfernung von überschüssigem Chlorcyclopenten mit Sodalösung, bis kein Benzol und Toluol mehr überdestilliert, und bewahrt 18 Stdn. mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 27° auf (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 1074). — Nicht rein erhalten. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei 6—9° wieder.

### c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ .

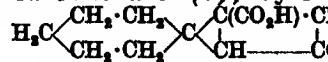
#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ .

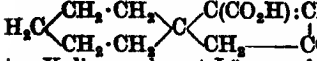
**5.5 - Tetramethylen - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - carbonsäure - (1)** bzw. **1.1 - Tetramethylen - cyclopenten - (2) - on - (4) - carbonsäure - (2)**, Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-carbonsäure  $C_{10}H_{12}O_3 =$   bzw.

 B. Man kocht 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (Syst. Nr. 1360) oder dessen Natriumsalz mit 20%iger Salzsäure (INGOLD, LANFAR, THORPE, *Soc.* 123, 3150). — Nadeln (aus Äther). F: 217° (I., L., TH.). — Liefert bei mehrtägiger Einw. von Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60° 1.1-Tetramethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (E II 7, 827) und 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 1399) (Goss, *Soc.* 1928, 1308). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung entsteht das Hydrat der Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a) (G.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 439); Geschwindigkeit dieser Reaktion: I., L., TH. — Das Calciumsalz ist löslich in Wasser (I., L., TH.).

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = C_9H_{11}:(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Blättchen (aus Eisessig). F: 258° (Zers.) (INGOLD, LANFAR, THORPE, *Soc.* 123, 3150).

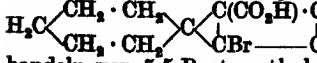
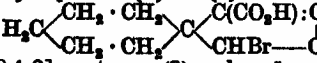
#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$ .

**5.5 - Pentamethylen - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - carbonsäure - (1)** bzw. **1.1 - Pentamethylen - cyclopenten - (2) - on - (4) - carbonsäure - (2)**, Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-carbonsäure  $C_{11}H_{14}O_3 =$   bzw.

 (E I 311). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60°  $\alpha,\alpha$ -Pentamethylen-aconitsäure (isoliert als Anhydrid, Syst. Nr. 2620) und geringe Mengen 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 857, 866). Bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung erhält man Cyclohexan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (Syst. Nr. 1331a). Bei der Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig erhält man je nach den Bedingungen das Mono-, Di- oder Tribrom-Derivat (s. u.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{18}O_3 = C_{10}H_{12}O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 872). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64,5—65°. Kp: 295°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton + Kaliumcarbonat-Lösung Cyclohexan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1). Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) und  $\alpha,\alpha$ -Pentamethylen-aconitsäure. Wird durch siedende Salzsäure versetzt.

**Semicarbazon des Äthylesters**  $C_{14}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_{12}:(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 873).

**Monobrom-Derivat, 4 - Brom - 5.5 - pentamethylen - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - carbonsäure - (1)** bzw. **5 - Brom - 1.1 - pentamethylen - cyclopenten - (2) - on - (4) - carbonsäure - (1)**  $C_{11}H_{13}O_3Br =$   bzw.  B. Beim Behandeln von 5.5-Pentamethylen-bicyclo [0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit 1,2 Mol Brom in Eisessig bei 40—50° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 859, 866). — Nadeln (aus Äther). F: 197—198°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60° 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) und geringe Mengen  $\alpha,\alpha$ -Pentamethylen-aconitsäure. Beim Kochen mit 4 Mol 5%iger Kalilauge erhält man 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (E II 7, 549).

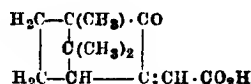
**Dibrom-Derivat, 2.4-Dibrom-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 3.5-Dibrom-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)**  
 $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H) \cdot CHBr \\ \diagdown CBr \cdot CO \end{array}$  bzw.  $H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H) : CBr \\ \diagdown CHBr \cdot CO \end{array}$

*B.* Bei der Einw. von 2,4 Mol Brom auf 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) in Chloroform (INGOLD, SEELY, THORPE, Soc. 123, 859, 868). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 152—153°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60° 4-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) und geringe Mengen  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -pentamethylen-aconitsäure (isoliert als Anhydrid, Syst. Nr. 2620). Gibt beim Kochen mit 5%iger Kalilauge 5-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (E II 7, 550) und geringe Mengen einer campherähnlich riechenden Substanz.

**Tribrom-Derivat, 2.2.4-Tribrom-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H) \cdot CBr_2 \\ \diagdown CBr \cdot CO \end{array}$ . *B.* Aus 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bei der Einw. von 3,75 Mol Brom in Chloroform (INGOLD, SEELY, THORPE, Soc. 123, 859, 869). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 163° bis 165°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60° 4-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (E II 7, 828). Liefert beim Kochen mit 5%iger Natronlauge 3-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (E II 7, 550).

**3. Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{16}O_3$ .**

**1.7.7-Trimethyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Carboxymethylen-d-campher, [d-Campherylidin-(3)]-essigsäure**  $C_{12}H_{16}O_3$ , s. nebenstehende Formel.



**Äthylester**  $C_{14}H_{20}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  (E I 311). Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: RUPE, A. 423, 337, 342.

**Ester des 2-Methyl-butanols-(2)**  $C_{17}H_{26}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von [d-Campherylidin-(3)]-essigsäurechlorid (E I 311) mit 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, A. 442, 87, 89). — Gelbes Öl. Siedet im Hochvakuum bei 95—96°.  $D_4^{20}$ : 1,0063.  $[\alpha]_D^{20}$ : +153,71° (unverdünnt), +132,8° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., V.

**Ester des 3-Methyl-pentanols-(3)**  $C_{18}H_{28}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, A. 442, 90). — Gelbes Öl. Siedet im Hochvakuum bei 103—104°.  $D_4^{20}$ : 1,0052.  $[\alpha]_D^{20}$ : +146,91° (unverdünnt), +127,4° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., V.

**Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2)**  $C_{17}H_{24}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_2 \end{array}$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 88). — Gelbliches Öl. Siedet im Hochvakuum bei 93—95°.  $D_4^{20}$ : 1,0233.  $[\alpha]_D^{20}$ : +150,31° (unverdünnt), +127,7° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., V.

**Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3)**  $C_{18}H_{28}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH : CH_2 \end{array}$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 89). — Gelbes Öl. Siedet im Hochvakuum bei 103—104°.  $D_4^{20}$ : 1,0286.  $[\alpha]_D^{20}$ : +151,21° (unverdünnt), +129,5° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., V.

**Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2)**  $C_{17}H_{22}O_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C : CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C : CH \end{array}$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 87). — Blaßgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 48—50°. Siedet im Hochvakuum bei 94—96°.  $D_4^{20}$ : 1,0413 (unterkühlt).  $[\alpha]_D^{20}$ : +131,4° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: R., V.



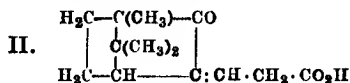
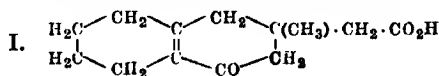
Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3)  $C_{18}H_{24}O_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ C:CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C:CH. \end{matrix}$

B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 89). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36°. Siedet im Hochvakuum bei 105°.  $D_4^{20}$ : 1,0330 (unterkühlt).  $[\alpha]_D^{20}$ : +126,2° (Benzol;  $p = 10$ ). Rotationsdispersion: R., V.

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_3$ .

1. [4-Oxo-2-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, 4-Oxo-2-methyl- $\Delta^{9,10}$ -oktalin-essigsäure-(2)  $C_{13}H_{18}O_3$ , Formel I. B. Beim Kochen von 2.6-Dioxo-4-methyl-4-[ $\Delta^1$ -tetrahydrobenzyl]-3.5-dicyan-piperidin (Syst. Nr. 3369) mit 50%iger Schwefelsäure (KON, STEVENSON, Soc. 119, 92). — Krystalle (aus Äther). F: 90°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung Phthalsäure (?). —  $AgC_{13}H_{17}O_2$ .

Semicarbazon  $C_{14}H_{21}O_3N_3 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot N : C_{10}H_{12}(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (Zers.) (KON, STEVENSON, Soc. 119, 93). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.



2. 1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-äthyliden]-d-campher,  $\beta$ -[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure, Methylencampheressigsäure  $C_{13}H_{18}O_3$ , Formel II.

Äthylester, 3-[ $\beta$ -Carbäthoxy-äthyliden]-d-campher  $C_{15}H_{22}O_3 =$

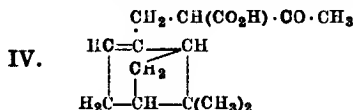
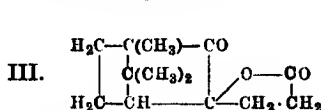
$C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ C:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  (E I 312). Liefert bei der Hydrierung in Essigester + verd.

Alkohol in Gegenwart von Nickel d-Campher-[ $\beta$ -propionsäure]-(3)-äthylester (S. 447) (RUPE, TSCOPP, Helv. 8, 352). Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol erhält man das Lacton der d-Camphanol-(3)-on-(2)-[ $\beta$ -propionsäure]-(3) (Formel III; Syst. Nr. 2477) und wenig 3-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-camphanol-(2) (E II 6, 760) (R., Tsch., Helv. 8, 354).

#### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_3$ .

1. 1-Methyl-1-[ $\delta$ -methyl- $\gamma$ -pentenyl]-cyclohexen-(2)-on-(5)-carbon-säure-(4)  $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \diagup CH \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} CH \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5O(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich dem E I 3, 258 Z. 2 v. u. beschriebenen,  $\beta$ -Isocitrylidenacetessig-ester zu (vgl. KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 97 [1918], 324; K., OELBERMANN, J. pr. [2] 102, 323). —  $Kp_{20,6}$ : 176—178°;  $Kp_{19,5}$ : 174—176° (K., Oe., J. pr. [2] 102, 323). Dichte  $D_4^{20}$  und Molekularrefraktion verschiedener Fraktionen: K., Oe., J. pr. [2] 102, 330. — Oxydiert sich an der Luft schnell unter Gelbfärbung (K., Oe.).

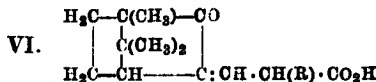
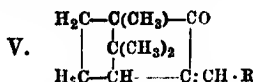


2. 6.6-Dimethyl-2-[ $\gamma$ -oxo- $\beta$ -carboxy-butyl]-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2),  $\alpha$ -Myrtenyl-acetessigsäure  $C_{14}H_{20}O_3$ , Formel IV.

Äthylester  $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Myrtenylbromid und Natriumacetessigester in Alkohol + Äther auf dem Wasserbad (RUPE, A. 459, 187). — Stark lichtbrechendes Öl. Riecht angenehm fruchtartig und nach Cedernholz.  $Kp_{11}$ : 162—163,5°. Flüchtigt mit Wasserdampf. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad Myrtenylacetone (E II 7, 141). — Das Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{17}H_{27}O_3N_3 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 122,2° (RUPE, A. 459, 188).

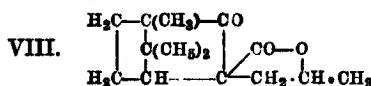
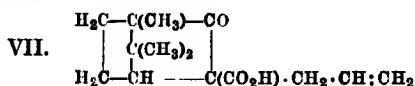
3. **1.7.7-Trimethyl-3-[ $\gamma$ -carboxy-propyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\gamma$ -Carboxy-propyliden]-d-campher,  $\gamma$ -[d-Campheryliden-(3)]-buttersäure**, Methylencampherpropionsäure  $C_{14}H_{20}O_3$ , Formel V ( $R = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ). B. Bei der Destillation von [d-Campheryliden-(3)-methyl]-bernsteinsäure (Syst. Nr. 1333) unter vermindertem Druck (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1067). — Viscosos, schwach gelbliches Öl.  $Kp_{10}$ : 210—213°.  $[\alpha]_{25,5}^{20}$ : +24,1°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +32,3°;  $[\alpha]_{25,5}^{25}$ : +40,1°;  $[\alpha]_{25,5,11}^{25}$ : +57,3° (Benzol;  $p = 10$ ).



4. **1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-propyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-propyliden]-d-campher,  $\beta$ -[d-Campheryliden-(3)]-isobuttersäure**,  $\alpha$ -Methylencampher- $\alpha$ -methyleisigsäure  $C_{14}H_{20}O_3$ , Formel VI ( $R = CH_3$ ). B. Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig + konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1057). — Nadeln (aus Benzin oder Benzol). F: 109—110°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-Propyliden-d-campher (E II 7, 141).

Äthylester  $C_{16}H_{24}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Durch Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher (E II 7, 136) mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylesters in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1056). — Öl.  $Kp_{12}$ : 164—167°.

5. **1.7.7-Trimethyl-3-allyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Allyl-[d-campher]-carbonsäure-(3), Allylcamphocarbonsäure**  $C_{14}H_{20}O_3$ , Formel VII.



a) Feste Form (H 653).  $[\alpha]_D^{20}$ : +55,1° (Alkohol), +27,4° (Benzol) (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* 173, 117). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 3-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-[d-campher]-carbonsäure-(3)-lacton (Formel VIII) vom Schmelzpunkt 141° (Syst. Nr. 2477; vgl. H 17, 463) (H., *C. r.* 136 [1903], 792).

b) Flüssige Form (vgl. H 653 Z. 15 v. u.). Wurde nicht ganz rein erhalten.  $Kp_{10}$ : 153° bis 156° (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* 173, 117);  $Kp_{12,5}$ : 159,5—161° (BRÜHL, *B.* 35 [1902], 3628).  $[\alpha]_D^{20}$ : +118,4° (Alkohol), +95,2° (Benzol) (H., R.-L.). — Liefert bei 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-[d-campher]-carbonsäure-(3)-lacton (Formel VIII) vom Schmelzpunkt 117—118° (Syst. Nr. 2477) (H., R.-L.).

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_2$ .

**1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-butyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-butyliden]-d-campher,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -[d-campheryliden-(3)]-propionsäure**,  $\alpha$ -Methylencampher- $\alpha$ -äthyleisigsäure  $C_{15}H_{22}O_3$ , Formel VI ( $R = C_2H_5$ ). B. Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig + konz. Salzsäure bei Siedetemperatur (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1059). — Nadeln (aus Benzin). F: 118°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-Butyliden-d-campher. — Calciumsalz. Nadeln.

Äthylester  $C_{17}H_{26}O_2 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ C:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Durch Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Äthyl-acetessigesters in siedendem Alkohol (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1059). — Bläugelbes Öl von bitterem Geschmack.  $Kp_{12}$ : 169°.

## 7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_2$ .

**1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-pentyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-pentyliden]-d-campher,  $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -[d-campheryliden-(3)]-propionsäure**,  $\alpha$ -Methylencampher- $\alpha$ -propyleisigsäure  $C_{15}H_{24}O_2$ , Formel VI ( $R = CH_2 \cdot C_2H_5$ ). B. Durch Kochen des Äthylesters mit Eisessig + konz. Salzsäure (RUPE,

COUVOISIER, *Helv.* 6, 1060). — Krystalle (aus Benzin). F: 95—96°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-Pentyliden-d-campher.

Äthylester  $C_{18}H_{28}O_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \curvearrowright \\ \text{C} \end{matrix} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  B. In geringer Menge bei der Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Propylacetessigesters in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1060). — Öl. Kp<sub>0,6</sub>: 176—179°.

### 8. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{26}O_3$ .

1. **1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-n-hexyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-n-hexyliden]-d-campher,  $\alpha$ -Butyl- $\beta$ -[d-campheryliden-(3)]-propionsäure,  $\alpha$ -Methylenampher- $\alpha$ -butylessigsäure  $C_{17}H_{26}O_3$ , Formel VI (R =  $[\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$ ). B. Durch Kochen des Äthylesters mit Eisessig und konz. Salzsäure (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1062). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 76°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-n-Hexyliden-d-campher.**

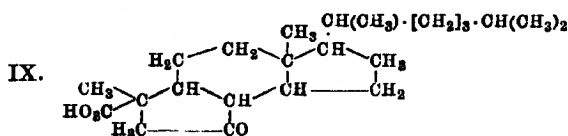
Äthylester  $C_{18}H_{30}O_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$  B. Durch Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Butylacetessigesters (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1062). — Gelbliches Öl. Kp<sub>11</sub>: 191—193°.

2. **1.7.7-Trimethyl-3-[ $\beta$ -carboxy-isoheptyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\beta$ -Carboxy-isoheptyliden]-d-campher,  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -[d-campheryliden-(3)]-propionsäure,  $\alpha$ -Methylenampher- $\alpha$ -isobutylessigsäure  $C_{17}H_{26}O_3$ , Formel VI (R =  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). B. Durch Kochen des Äthylesters mit Eisessig + konz. Salzsäure (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1063). — Nadeln (aus Petroläther + wenig Alkohol). F: 97° bis 98°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +108,7° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der Benzol-Lösung: R., C. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-Isoheptyliden-d-campher.**

Äthylester  $C_{18}H_{30}O_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  B. Durch Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Isobutylacetessigesters (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1063). — Dickflüssiges, blaßgelbes Öl. Kp<sub>10</sub>: 183—185°.

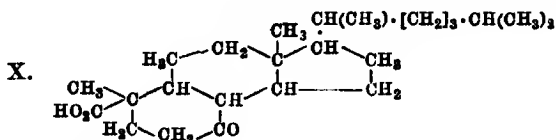
### 9. Oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{38}O_3$ .

**Oxo-carbonsäure  $C_{23}H_{38}O_3$  aus Cholesterin, Formel IX, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.**



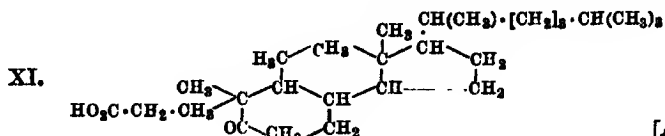
### 10. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{40}O_3$ .

**Oxo-carbonsäure  $C_{24}H_{40}O_3$  aus Cholesterin, Formel X, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.**



### 11. Oxo-carbonsäuren $C_{26}H_{44}O_3$ .

**Oxo-carbonsäure  $C_{26}H_{44}O_3$  aus Cholesterin, Formel XI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.**



d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_3$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_8H_6O_3$ .

1.  $\alpha$ -Oxo-phenyllessigsäure, Phenylglyoxylsäure, Benzoylameisensäure  $C_8H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 654; E I 313). B. Phenylglyoxylsäure findet sich im Harn von Hunden in reichlicher Menge nach Verfütterung von (+)- $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure, in sehr geringer Menge nach Verfütterung von (-)- $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure (NEUBAUER, *Deutsch. Arch. klin. Med.* 95, 236; C. 1909 II, 50). Entsteht bei der Einw. von *Oidium lactis* in Gegenwart von Harnstoff auf dl- $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure, neben (-)- $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure, oder auf dl-Mandelsäure, neben l(+)-Mandelsäure(?) (CHIKANO, KITANO, H. 164, 220, 222). Bildung des Nitrils s. S. 457.

*Darst.* Man vermischt 50 g Benzoylcyamid mit 500 cm<sup>3</sup> Salzsäure (D: 1,18), schüttelt gelegentlich, bis alles gelöst ist, läßt 5 Tage stehen, gießt in 2 Liter Wasser, extrahiert mit Äther, destilliert ab, trocknet im Vakuum über Natriumhydroxyd und Phosphorpentoxyd und kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Entfärbungskohle um; Ausbeute an reinem Produkt 73—77% (OAKWOOD, WEISGERBER, *Org. Synth.* 24 [1944], 16). Bei der E I 313 beschriebenen Darstellung durch Oxydation von Mandelsäure mit Permanganat kann man die Reinigung über den Äthylester oder etwas modifizierte Aufarbeitung vermeiden (HUED, MCNAMEE, *Org. Synth.* 16 [1936], 89).

KP<sub>12</sub>: 147—151° (POSNER, ASCHERMANN, B. 58, 1932). Elektrische Leitfähigkeit von wäbr. Lösungen der freien Säure bei 25°: BÖESKKE, R. 40, 571; BARRÉ, CORNILLON, A. ch. [10] 8, 331; des Natriumsalzes bei 25°: BA., C.; von Gemischen aus Phenylglyoxylsäure und Borsäure in Wasser bei 25°: BÖE. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°:  $4,8 \times 10^{-3}$  (BÖE.),  $10,6 \times 10^{-3}$  (BA., C.). Leitfähigkeitstiteration mit Natronlauge: BA., C. — Einfluß von Phenylglyoxylsäure auf die Oxydation von Hypophosphit durch Sauerstoff in Gegenwart von Eisen(II)-salz: WIELAND, FRANKE, A. 475, 30.

Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat in Wasser auf dem Dampfbad bei Gegenwart von Kaliumcarbonat erhält man nach 6 Stunden 75% der Theorie an Benzoesäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 136, 145). Phenylglyoxylsäure liefert beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und ca. 20%iger Salzsäure auf 90—100° Mandelsäure (STEINKOPF, WOLFRAM, A. 480, 151). Wird durch wäbr. Chrom(II)-chlorid-Lösung reduziert (CONANT, CUTTER, *Am. Soc.* 48, 1025). Phenylglyoxylsäure gibt beim Schütteln mit 30%igem Ammoniak ein gelbes, amorphes Produkt; beim Schütteln mit Eisen(II)-sulfat oder Cystein in 30%igem Ammoniak erhält man geringe Mengen  $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure (KNOOP, OESTERLIN, H. 170, 196, 198). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin bei 10—15° in alkoh. Ammoniak  $\alpha$ -Amino-phenyllessigsäure und geringe Mengen Mandelsäure, in alkoh. Methylamin-Lösung  $\alpha$ -Methylamino-phenyllessigsäure; bei der Hydrierung in alkoh. Dimethylamin-Lösung bei Gegenwart von Palladium entsteht Mandelsäure (KNOOP, OESTERLIN, H. 148, 310). Liefert mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Benzilsäure und Triphenylmethan (PETERS, *Mitab.*, *Am. Soc.* 47, 453).

Phenylglyoxylsäure gibt bei der Vergärung mit untergäriger Hefe in Gegenwart von Natriumdisulfid Benzaldehyd (BINDER-KOTRBA, *Bio. Z.* 174, 441). Bei der Einw. von *Oidium lactis* in Gegenwart von Harnstoff entstehen d(-)-Mandelsäure und Benzoesäure (CHIKANO, KITANO, H. 164, 223).

Ammoniumsalz  $NH_4C_8H_5O_3$  (H 655). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 140—141° (GOLDSCHMIDT, BRUSCHEL, A. 447, 208). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Quecksilber(I)-salz  $HgC_8H_5O_3$ . B. Beim Kochen von Phenylglyoxylsäure mit gelbem Quecksilber(II)-oxyd in 80%igem Alkohol (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* 45, 2968). Schwer löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Benzaldehyd. Bei der Behandlung mit Natronlauge, Sodälösung oder Pyridin scheidet sich Quecksilber ab. — Quecksilber(II)-salz  $Hg(C_8H_5O_3)_2$ . B. Aus Phenylglyoxylsäure und Quecksilber(II)-acetat in Wasser (KH., ST., *Am. Soc.* 45, 2968). Farbloser Niederschlag. F: 164°; zersetzt sich bei 180° unter Bildung von Benzoesäure, Kohlendioxyd und Quecksilber. Löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Nitrobenzol.

## Funktionelle Derivate der Phenylglyoxylsäure.

Niedrigerschmelzende  $\alpha$ -Oximino-phenyllessigsäure, niedrigerschmelzende  $\alpha$ -Isonitroso-phenyllessigsäure, Phenylglyoxylsäure- $\alpha$ -oxim  $C_8H_5O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \\ \parallel \\ N \cdot OH \end{matrix}$  (H 655). Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1040, 1046. — B. Durch Verseifung von Isonitrosobenzylcyanid (S. 457) mit

alkoh. Kalilauge (MEYER, *B.* 21 [1887], 1315; HIEBER, LEUTERT, *B.* 62, 1843; vgl. a. RUSSANOW, *B.* 24 [1891], 3505). — Gibt mit Kupfer(II)-chlorid, Kobaltchlorid und Nickelchlorid in Chloroform, absol. Alkohol oder Wasser oder mit den entsprechenden Acetaten in Wasser Salze des Phenylglyoxylsäure- $\beta$ -oxims (H., L.).

**Höferschmeizende  $\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure, höherschmeizende  $\alpha$ -Isonitroso-phenylessigsäure, Phenylglyoxylsäure- $\beta$ -oxim**  $C_6H_7O_3N = C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H$   
 $HO \cdot \overset{||}{N}$  (H 656; E I 313). Zur

Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1040, 1046. — *B.* Neben  $\alpha$ -Phenylglyoxyloxim (S. 458) beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure-äthylester mit Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat (GASTALDI, *G.* 54, 588; 55, 213 Anm. 14; PONZIO, *G.* 57, 118). — *F.* 145° (P.), 151° (G.), *G.* 55, 213 Anm. 14). —  $Cu(C_6H_5O_2N)_2 + 2H_2O$  (H 656). *B.* Aus Phenylglyoxylsäure- $\alpha$ -oxim oder - $\beta$ -oxim und Kupferchlorid oder Kupferacetat in Wasser (HIEBER, LEUTERT, *B.* 62, 1844). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $K_2Cu(C_6H_5O_2N)_2$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure- $\beta$ -oxim und Kupferacetat in Kaliumäthylat-Lösung (H., L.). Olivgrüner kristalliner Niederschlag (aus verd. Alkohol). —  $C_6H_7O_3N + CuCl_2$ . *B.* Durch mehrtägiges Schütteln der Komponenten in kaltem Chloroform (H., L., *B.* 62, 1844). Grüne Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Chloroform. Zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. —  $Co(C_6H_5O_2N)_2 + 2H_2O$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure- $\alpha$ -oxim oder - $\beta$ -oxim und Kobaltchlorid oder -acetat in Wasser (H., L.). Gelblichrosa Nadeln. Unlöslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln und verd. Schwefelsäure (AYMARETTO, *G.* 57, 655); unlöslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (H., L.). Wird durch verd. Salzsäure langsam zersetzt (AY.); beständig gegen verd. Mineralsäuren (H., L.). —  $2C_6H_7O_3N + CoCl_2$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure- $\alpha$ -oxim oder - $\beta$ -oxim und Kobaltchlorid in Alkohol (H., L., *B.* 62, 1844). Blaßbrotes kristallines Pulver. Spaltet sofort Chlorwasserstoff ab. —  $Ni(C_6H_5O_2N)_2$ . *B.* Aus Phenylglyoxylsäure- $\alpha$ -oxim oder - $\beta$ -oxim und Nickelchlorid oder -acetat in Wasser (H., L.). Graublaues Krystallpulver mit  $2H_2O$  (H., L.) bzw.  $0,5H_2O$  (AY., *G.* 57, 655). Unlöslich in den meisten organischen Mitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (H., L.). Löslich in Ammoniak mit violettgrüner, in Natronlauge mit grüner Farbe (AY.). Beständig gegen verd. Mineralsäuren (H., L.). — Verbindung des Nickelsalzes mit Pyridin  $Ni(C_6H_5O_2N)_2 + 3C_5H_5N$ . Violettblaue Krystalle. An der Luft beständig (AY.).

**Phenylglyoxylsäure-semicarbazon**  $C_6H_7O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  (E I 314). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Semicarbazino-phenylessigsäure (BOUGAULT, POROVICI, *C. r.* 189, 186).

**Phenylglyoxylsäure-thiosemicarbazon**  $C_6H_7O_2N_2S = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *F.* 188—189° (korr.; Zers.) (CORSON, SANBORN, VAN ESS, *Am. Soc.* 52 [1930], 1626). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 5-Oxo-3-thion-6-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. Nr. 3888) (BOUGAULT, DANIEL, *C. r.* 186, 152).

**Phenylglyoxylsäure-methylester**  $C_9H_9O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 657). *B.* Aus dem Silbersalz der Phenylglyoxylsäure und Methyljodid (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1980). Zur Bildung aus Phenylglyoxylsäure und methylalkoholischer Salzsäure vgl. K., C. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von Indigo in Methanol (POSNER, ASCHERMANN, *B.* 58, 1933). — Gelbes Öl.  $Kp_{756}$ : 254,6—255,6° (korr.);  $Kp_{14}$ : 136,8—137,2° (korr.) (P., A.). — Liefert beim Behandeln mit Cyanessigsäure-methylester unter Zusatz einiger Tropfen Natrium-methylat-Lösung, Ammoniak, Methylamin oder Piperidin bei 0°  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha'$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-dimethylester (S. 411) (K., C., *Am. Soc.* 45, 1980). Bei der Umsetzung mit Cyanessigsäuremethylester in Methanol bei Gegenwart von 0,2 Mol Natriummethylat bei Siedetemperatur oder von 0,1 Mcl Methylamin bei Zimmertemperatur entsteht  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-äthyl- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure-dimethylester (E II 9, 716) (K., C., *Am. Soc.* 45, 1982).

**$\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy-phenylessigsäure-methylester, Phenylglyoxylsäure-methylester-dimethylacetat**  $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Wurde einmal beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Phenylglyoxylsäure mit Chlorwasserstoff an Stelle des Methylesters erhalten (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1980). — *Kp.* 257°.

**Phenylglyoxylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 657; E I 314). *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von Indigo in Alkohol (POSNER, ASCHERMANN, *B.* 58, 1931). Entsteht auch bei analoger Behandlung von Isatin (P., A., *B.* 53, 1940). —  $Kp_{756}$ : 263,6—264,6° (korr.; unter geringer Zersetzung);  $Kp_{14}$ : 138—139,2° (korr.) (P., A.);  $Kp_{16}$ : 127° (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* 127, 2525). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in absol. Alkohol bei 20° in Gegenwart von amalgamiertem Zink entstehen di-Mandelsäure-äthylester und Diphenylweinsäure-diäthylester (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* 480, 148). Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat  $\alpha$ -Phenylglyoxyloxim (S. 458) und Phenylglyoxylsäure- $\beta$ -oxim (s. o.) (GASTALDI, *G.* 54, 588; 55, 213 Anm. 14; vgl. dazu auch PONZIO, *G.* 57, 117). Liefert bei der Einw. von überschüssigem Methyl-

magnesiumjodid in Äther (vgl. H 657) wenig 2-Methyl-3-phenyl-butandiol-(2.3) (ROGER, *Soc.* 127, 522). — Das Phenylhydrazon  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  schmilzt bei  $94^\circ$  (GOLDSCHMIDT, BRUSCHL, *A.* 447, 208).

$\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-äthylester, Phenylglyoxylsäure-äthylester-oxim  $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(N:OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 657). Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol bei Gegenwart von konz. Natriumäthylat-Lösung  $\beta$ -Phenyloxyglyoxim (S. 459) (POZZIO, *G.* 55, 320; 56, 258).

Phenylglyoxylsäure-d-amylester  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$  (H 658). Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid und folgenden Verseifen schwach rechtsdrehende Atrolactinsäure (McKENZIE, MÜLLER, *Soc.* 95 [1909], 546).

Phenylglyoxylsäure-1-menthylester  $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$  (H 658). F:  $71,5^\circ$  bis  $72^\circ$  (McKENZIE, MITCHELL, *Bio. Z.* 208, 467).  $D_D^{20}$ : 1,0012;  $D_D^{25}$ : 0,9920;  $D_D^{30}$ : 0,9828;  $D_D^{35}$ : 0,9735 (SUGDEN bei MCK., M., *Bio. Z.* 208, 463). Oberflächenspannung bei  $74,5^\circ$ : 30,72, bei  $91^\circ$ : 29,33, bei  $103,5^\circ$ : 28,26, bei  $121^\circ$ : 26,90 dyn/cm (S.). Zeigt in alkoh. Lösung Mutarotation:  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-45,7^\circ \rightarrow -54,8^\circ$  (nach 3—6 Tagen;  $c = 4,8$ ) bzw.  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-53^\circ \rightarrow -59^\circ$  (nach 24 Stdn.;  $c = 3$ ) (McK., M., *Bio. Z.* 208, 466, 469; vgl. a. *Bio. Z.* 224 [1930], 245); Mutarotation tritt auch in Isobutylalkohol ( $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-55^\circ \rightarrow -61^\circ$  nach 24 Stdn.;  $c = 3$ ) und in Propylalkohol, Butylalkohol und akt. Amylalkohol auf (McK., M., *Bio. Z.* 208, 469). In anderen Lösungsmitteln wurde keine Mutarotation beobachtet; z. B. wurde gefunden  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-43,5^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-49^\circ$  (Aceton;  $c = 4,8$  bzw.  $c = 3$ );  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-73^\circ$  (Methanol;  $c = 3$ ),  $-47^\circ$  (Benzol;  $c = 3$ ),  $-61^\circ$  (Chloroform;  $c = 3$ ),  $-44^\circ$  (Anisol;  $c = 3$ );  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-49^\circ$  (Äther;  $c = 2,3$ ) (McK., M., *Bio. Z.* 208, 467, 468). Drehungsvermögen für  $\lambda = 579,0$  und  $435,8$  m $\mu$  in den genannten Lösungsmitteln: McK., M. — Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und anschließenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge schwach linksdrehende Atrolactinsäure (McKENZIE, *Soc.* 85 [1904], 1259; 89 [1906], 370).

Phenylglyoxylsäure-d-bornylester  $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (vgl. H 658). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus Phenylglyoxylsäure und d-Borneol auf dem Wasserbad (McKENZIE, MITCHELL, *Bio. Z.* 208, 474). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Wird bei Belichtung gelb, im Dunkeln wieder farblos. F:  $40-41^\circ$ .  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $+31^\circ$  (Aceton;  $c = 3$ ),  $+25^\circ$  (Benzol;  $c = 4$ ),  $+33^\circ$  (Chloroform;  $c = 3$ ),  $+33^\circ$  (Methanol;  $c = 3$ ); zeigt in Alkohol sehr schwache Mutarotation ( $[\alpha]_D^{25}$ :  $+31^\circ \rightarrow +32^\circ$  nach 3 Stdn.;  $c = 3$ ); in Propyl-, Butyl- und Isobutylalkohol und käuflichem Amylalkohol tritt deutliche Mutarotation auf. Drehungsvermögen für  $\lambda = 435,8$  und  $579,0$  m $\mu$  in verschiedenen Lösungsmitteln: McK., M. — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und folgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge rechtsdrehende Äthyl-phenyl-glykolsäure.

Phenylglyoxylsäure-l-bornylester  $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$  (H 658). Farblose Kristalle. Wird bei Belichtung gelb, im Dunkeln wieder farblos (McKENZIE, *Soc.* 89 [1906], 374; McK., MITCHELL, *Bio. Z.* 208, 473). F:  $40-41^\circ$ ; die gelbe Modifikation schmilzt unscharf zwischen  $32^\circ$  und  $39^\circ$  (McK., M.).  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-31^\circ$  (Aceton;  $c = 3$ ),  $-25^\circ$  (Benzol;  $c = 4$ ),  $-33^\circ$  (Chloroform;  $c = 3$ ); zeigt in Alkoholen Mutarotation;  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-30,5^\circ \rightarrow -31,3^\circ$  (nach  $4\frac{1}{4}$  Stdn.; Alkohol;  $c = 3$ );  $[\alpha]_{589}^{25}$ :  $-32^\circ \rightarrow -34^\circ$  (nach ca. 3 Stdn.; Methanol;  $c = 3$ ); deutliche Mutarotation tritt auch in Propylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol und käuflichem Amylalkohol auf. Drehungsvermögen für  $\lambda = 435,8$ ,  $546,1$  und  $579,0$  m $\mu$  in verschiedenen Lösungsmitteln: McK., M. — Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und anschließenden Kochen mit alkoh. Kalilauge schwach linksdrehende Atrolactinsäure (McK., *Soc.* 89 [1906], 375).

Phenylglyoxylsäure-dl-bornylester  $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus gleichen Mengen der optisch-aktiven Komponenten in Alkohol (McKENZIE, MITCHELL, *Bio. Z.* 208, 476). — Prismen (aus Alkohol). F:  $40-41^\circ$ .

Phenylglyoxylsäure-amid  $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$  (H 658; E I 314). Zur Bildung durch Einw. von bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure auf Benzoylcyamid (CLAISEN, *B.* 12, 633; H 658) vgl. RINKES, *R.* 48, 962. — Liefert beim Behandeln mit wäBr. Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte Benzoesäure, bei Gegenwart von Methanol Benzoesäuremethylester; daneben entsteht Natriumcyanat, das sich mit Hydrazin zu Hydrazodicarbonamid umsetzt (R.). Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser entsteht höherschmelzendes  $\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-amid (S. 457) (VAN PESKI, *R.* 41, 698).

Phenylglyoxylsäure-diäthylamid  $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Neben Benzylsäure-diäthylamid bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Oxalsäure-äthylester-diäthylamid bei  $-15^\circ$  (BARRÉ, *A. ch.* [10] 9, 237, 241). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ :  $183^\circ$  bis  $186^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Phenylglyoxylsäure.

$\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-amid, Oxim des Phenylglyoxylsäure-amids  $C_6H_5O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ .

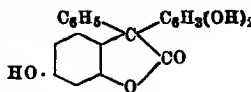
a) Höhererschmelzende Form. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-amid und salzsaurem Hydroxylamin in wäsr. Lösung (VAN PESKI, *R.* 41, 698). — *F:* ca. 200° (Zers.) bei schnellem Erhitzen.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht aus Phenylnitroacetamid bzw. Phenylisnitroacetamid (E II 9, 313) beim Erhitzen mit Wasser, neben anderen Produkten (VAN PESKI, *R.* 41, 695), beim Behandeln des Natriumsalzes mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung, neben Phenylglyoxylsäure-amid (VAN P., *R.* 41, 697), und bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz in Äther (VAN P., *R.* 41, 698). — *Krystalle* (aus Wasser). *F:* 169° (korr.; Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Phenylglyoxylsäure, Hydroxylamin und Ammoniak.

Semicarbazon des Phenylglyoxylsäure-diäthylamids  $C_{12}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . *Krystalle* (aus Alkohol). *F:* 204—205° bei schnellem Erhitzen (BARRÉ, *A. ch.* [10] 9, 241). Schwer löslich in Wasser, Chloroform und Essigester.

Phenylglyoxylsäure-nitril, Benzoylcyanid  $C_6H_5ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$  (H 659; E I 314). *B.* Aus Isonitrosoacetophenon (vgl. H 654 im Artikel Phenylglyoxylsäure) durch Behandlung mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (BORSCH, WALTER, *B.* 59, 463; vgl. CLAISEN, *B.* 20 [1887], 2197) oder mit Thionylchlorid (Bo., W.). Zur Bildung bei der thermischen Zersetzung von Phenylbromnitroacetamid (vgl. H 654) vgl. FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 462, 478. Beim Erwärmen von Mandelsäurenitril mit wenig Brom auf dem Wasserbad (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 446). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Kupfer(I)-cyanid auf 220° bis 230°; Ausbeute 60—65% der Theorie (OAKWOOD, WEISGERBER, *Org. Synth.* 24 [1944], 14). Zur Darstellung aus Benzoylchlorid und Blausäure in Gegenwart von Pyridin (H 659) vgl. MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635.

Benzoylcyanid gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) 7 Tle. 3-Nitrobenzoylcyanid und 1 Tl. (nicht isoliertes) 2- und 4-Nitrobenzoylcyanid (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 454, 466). Liefert beim Behandeln mit Resorcin in Äther bei Gegenwart von Zinkchlorid unter Einleiten von Chlorwasserstoff und Erwärmen des entstandenen salzsauren Imids mit verd. Salzsäure 6-Oxy-3-phenyl-3-[2.4-dioxy-phenyl]-cumaran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2560) (BORSCH, WALTER, *B.* 59, 463; Bo., *B.* 62, 1360; vgl. MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1636). Bei 20-stdg. Erhitzen mit dl-Mandelsäurenitril auf 120° bildet sich Benzoyl-dl-mandelsäurenitril (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1528). Benzoylcyanid gibt mit 2 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther Diäthyl-phenyl-carbinol als Hauptprodukt neben dem Hydrocyanid des Äthylbenzoylketimids (E II 7, 615) (DE COSTER, *Bl. Acad. Belgique* [5] 11, 662; *C.* 1926 I, 3146). Bei der Umsetzung mit 1—3 Mol Äthylmagnesiumbromid wurden Benzoesäure und geringe Mengen Diäthyl-phenyl-acetonitril (?) erhalten (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* 42, 2373). Gibt mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther geringe Mengen Triphenylacetonitril, Benzophenon und Benzoesäure (A., BR., T.), mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in viel Äther Triphenylcarbinol und Triphenylmethan (A., BR., T.; vgl. s. DE C.), mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in wenig Äther Triphenylmethan, Benzoesäure und Brombenzol (A., BR., T.).



N-Methyläther des Phenylglyoxylsäure-nitril-oxims  $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot C[:N(:O) \cdot CH_3] \cdot CN$ . Diese Konstitution kommt der H 660 als hochschmelzendes  $\alpha$ -Methyloximino-phenylessigsäurenitril aufgeführten Verbindung zu (AVOGADRO, *G.* 56, 718). — *B.* Bei kurzem Erwärmen von Phenylglyoxim-N $\alpha$ -methyläther (E II 7, 601) mit konz. Schwefelsäure (A., *G.* 56, 718). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). *F:* 132°.

$\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-nitril, Phenylglyoxylsäure-nitril-oxim, Oxim des Benzoylcyanids, Isonitrosobenzoylcyanid  $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$  (H 660). *B.* Aus „Oximino-phenylessigsäure-nitriloxyd“ (Syst. Nr. 4492) beim Behandeln mit Zink und Eisessig in Alkohol (PONZIO, *G.* 58, 384). Bei der Einw. von ziemlich konzentrierter Natronlauge auf Isonitrosoacetophenon-O-methyläther-oxim (E II 7, 603) (AVOGADRO, *G.* 56, 720) und auf  $\alpha$ -Phenylglyoxim-dipropionat (E II 7, 603) (P., A., *G.* 58, 315). Beim Behandeln von  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim (S. 462) mit Bromwasser in verd. Schwefelsäure (P., *G.* 61 [1931], 718; vgl. VIANELLO, *G.* 58, 327). — Leicht löslich in kaltem Benzol (MEISENHEDMER, THEILACKER, *A.* 469, 141). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol  $\alpha$ -Phenyl-äthylendiamin (RUGGERI, RIGOLI, *G.* 54, 552). Mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht bei kurzer Einw.  $\omega$ -Aminoacetophenon, bei längerem Kochen 2.5-Diphenyl-pyrazin (Ru., Ri.).

$\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-nitriloxyd  $C_6H_5O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C:N:O$ . Vgl. Phenylfuroxan, Syst. Nr. 4492 (vgl. dazu H 27, 562, 563).

$\alpha$ -Methyloximino-phenylessigsäure-nitril  $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 660). Diese Konstitution kommt nur dem als niedrigschmelzende Form bezeichneten Präparat





Natriumäthylat-Lösung des Dinatriumsalz (G., G., 55 208). Liefert mit Phosphorpentachlorid in Äther Oxanilhydroxamsäure (G., LONGIAVE, SIRCANA, G. 56, 555). Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat in der Kälte das Triacetat (S. 460) (G., G. 55, 207; P., G. 59, 814), in der Wärme das Diacetat (S. 460) und Benzonitril (G., G. 55, 207). Beim Kochen des Mononatriumsalzes mit Acetylchlorid in Benzol erhält man 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol (G., L., S.). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° das bei 183° schmelzende Dibenzoylderivat des  $\beta$ -Phenyloxyglyoxims (S. 460) (P., G. 59, 813). Liefert beim Behandeln mit o-Phenylendiamin in Alkohol eine Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3N_6$  (s. u.) (G., G. 55, 211). — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine dunkelrote Färbung (G., G. 54, 225; P., G. 56, 495); die Lösung in verd. Salzsäure ist bei Zusatz von Eisenchlorid anfangs farblos und rötet sich erst nach einiger Zeit infolge Umwandlung in die  $\beta$ -Form (P., G. 56, 495; 59, 813).

Mononatriumsalz  $NaC_8H_7O_3N_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen (GASTALDI, G. 55, 208). Sehr leicht löslich in Wasser und in kaltem Alkohol (G.; PONZIO, G. 59, 814). — Dinatriumsalz  $Na_2C_8H_6O_3N_2$  (?). Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Unbeständig (G., G. 55, 208). — Kupfersalz. Olivgrün. Unlöslich in Eisessig (G., G. 54, 586). — Nickelsalz. Hellgrün (G., G. 54, 225; P., G. 56, 493). Löslich in verd. Essigsäure (G.).

Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3N_6$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenyloxyglyoxim und o-Phenylendiamin in Alkohol (GASTALDI, G. 55, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Benzol, Äther und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Reduziert Silbernitrat-Lösung. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen ziegelroten Niederschlag, der sich im Überschuß löst; aus der Lösung scheiden sich scharlachrote Nadeln ab. Mit Kupferacetat entsteht ein dunkelolivgrüner Niederschlag.

Höher-schmelzende  $\alpha$ -Oximino-phenylacethydroxamsäure, höher-schmelzendes  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-glyoxim,  $\beta$ -Phenyloxyglyoxim  $C_8H_8O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & C \cdot OH \\ | & & | \\ HO \cdot N & & N \cdot OH \end{matrix}$  bzw. desmorphe

Formen. Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THELACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1060. — B. Aus  $\alpha$ -Phenyloxyglyoxim beim Erwärmen mit verd. Essigsäure (GASTALDI, G. 54, 586) oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (PONZIO, G. 59, 813). Über Bildung bei der Umsetzung von Phenyglyoxylsäureäthylester mit Hydroxylamin und Natriumäthylat vgl. P., G. 57, 117. Aus  $\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-äthylester beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol bei Gegenwart von konz. Natriumäthylat-Lösung (P., G. 55, 320; 56, 258). Beim Erwärmen einer konzentrierten wäbrigen Lösung von Benzoylformylhydroxamsäure mit Hydroxylaminhydrochlorid auf 50—60° (P., G. 59, 815). Bei mehr-tägiger Einw. von mit Schwefeldioxyd gesättigter  $NaHSO_3$ -Lösung auf Phenylchlorglyoxim (S. 461) in Alkohol (G., G. 54, 225). Durch Erwärmen von Phenyloxyglyoxim mit Natriumacetat in wäbrig-alkoholischer Essigsäure auf 40—50° (P., G. 55, 319). — Reinigung über das Nickelsalz: G., G. 55, 212; P., G. 56, 259. — Blättchen (aus Äther oder Alkohol). Rhombisch (REPOSSI, G. 55, 212). F: 189° (Zers.) (G., G. 54, 225), 191° (Zers.) (P., G. 55, 319). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Äther, fast unlöslich in heißem Benzol und Ligroin (P., G. 55, 319). Löslichkeit in Wasser bei 17°: 0,5% (P., G. 59, 814). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 18°:  $9 \times 10^{-7}$  (berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit) (G., STRATTA, G. 55, 843).

Geht bei vorsichtigem Erhitzen in 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol über (PONZIO, G. 56, 560). Liefert beim Behandeln mit Brom in Wasser unter Eiskühlung eine Verbindung  $C_{16}H_{16}O_6N_8$  (S. 460) (P., DE PAOLINI, G. 57, 646). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther entstehen Benzonitril und 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol (G., LONGIAVE, SIRCANA, G. 56, 556).  $\beta$ -Phenyloxyglyoxim greift bei 100° in Wasser Nickel an unter Bildung des Nickelsalzes (S. 460) (P., G. 55, 320). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in der Hitze Benzonitril (G., G. 55, 202), in der Kälte das Triacetat (S. 460) (G., G. 55, 212; P., G. 56, 262). Beim Erwärmen mit 2 Tln. Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhält man das Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkt 183° (S. 460) (P., G. 56, 260). — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine rote Färbung (G., G. 54, 226; P., G. 55, 320).

$NH_4C_8H_7O_3N_2 + C_8H_8O_3N_2$ . Blättchen. F: 177—178° (Zers.) (PONZIO, G. 55, 321). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in wäbr. Ammoniak. — Hydrazinsalz  $N_2H_4 + C_8H_8O_3N_2$ . Blättchen. F: 165° (Zers.) (P., G. 57, 118). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. —  $NaC_8H_7O_3N_2 + C_8H_8O_3N_2$ . Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (GASTALDI, G. 55, 213). —  $NaC_8H_7O_3N_2 + C_8H_8O_3N_2 + 2H_2O$  (P., G. 55, 320; 56, 259; 57, 117). Prismen (aus Wasser). Explodiert bei ca. 204° (P., G. 55, 320; 57, 117). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natronlauge und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung. —  $KC_8H_7O_3N_2 + C_8H_8O_3N_2$ . Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (P., G. 55, 321). Leicht löslich in wäbrigen und alkoholischen Alkallaugen. — Kupfersalz. Olivgrün. Unlöslich in Eisessig (G., G. 54, 226, 586). —  $AgC_8H_7O_3N_2$ . Amorph. Explodiert beim Erhitzen (P., G. 55, 322). Unlöslich in

Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Wird beim Kochen mit Wasser schwarz. —  $(NH_4)_2[Ni(C_6H_5O_2N_2)_2] \cdot 4H_2O$ . Krystallisiert zunächst als orangefarbenes Polyhydrat, das an der Luft in das gelbliche Tetrahydrat übergeht (P., G. 56, 264). —  $Na_2[Ni(C_6H_5O_2N_2)_2]$  (bei 100°). Orangefarbene Plättchen; wird beim Trocknen hellgelb (P., G. 56, 264). Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. —  $K_2[Ni(C_6H_5O_2N_2)_2] \cdot H_2O$  (lufttrocken). Rote Blättchen (aus Methanol). Sehr schwer löslich in heißem Methanol (P., G. 56, 264). —  $Ni[Ni(C_6H_5O_2N_2)_2] \cdot 5H_2O$ . An der Luft beständig; zersetzt sich in geschlossenen Gefäßen langsam (P., G. 56, 263). Beim Erwärmen der kolloidalen Lösung in verd. Essigsäure scheidet sich ein Dihydrat als rotbraunes Gel aus, das in Wasser, verd. Essigsäure und Nickelacetat-Lösung unlöslich ist und von Ammoniak mit blutroter Farbe gelöst wird (P., G. 56, 263; vgl. a. G., G. 54, 226; P., G. 55, 320).

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , vielleicht additionelle Verbindung aus  $\beta$ -Phenylglyoxymin und Oximinophenyllessigsäure  $C_6H_5O_2N_2 + C_6H_5O_2N$ . Ist nach kryoskopischen Messungen in Eisessig und in wasserfreier Ameisensäure dissoziiert. — B. Aus  $\beta$ -Phenylglyoxymin beim Behandeln mit Brom in Wasser (PONZIO, DE PAOLINI, G. 57, 646). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). Löslich in Äther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem Aceton und Alkohol sowie in Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 125—135° unter Bildung von 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol. Beim Lösen in 10%iger Natronlauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man  $\beta$ -Phenylglyoxymin und Phenylglyoxylsäure- $\beta$ -oxim (?) (F: 135°). Bei der Einw. von Anilin entstehen  $\beta$ -Phenylglyoxymin und  $\alpha$ -Oximino-phenyllessigsäure-anilid vom Schmelzpunkt 154—155°. — Über Salze vgl. Po., DE PA., G. 57, 646.

Bei 183° schmelzendes Dibenzoylderivat des  $\beta$ -Phenylglyoxymins  $C_{22}H_{18}O_6N_2$ . Zur Konstitution vgl. Ponzio, G. 56, 494; vgl. dagegen P., G. 66 [1936], 130. — B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid bei 100° auf  $\alpha$ -Phenylglyoxymin (P., G. 59, 813) oder auf  $\beta$ -Phenylglyoxymin (P., G. 56, 260). — Prismen. F: 183° (Zers.) (P., G. 56, 261). Ziemlich schwer löslich in kaltem Aceton, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit viel Alkohol in das bei 155—156° schmelzende Isomere (s. u.) über (P., G. 56, 262). Liefert beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge in Gegenwart von wenig Alkohol 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol und 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol (P., G. 56, 261, 494).

Bei 155—156° schmelzendes Dibenzoylderivat des  $\beta$ -Phenylglyoxymins  $C_{22}H_{18}O_6N_2$ , vielleicht  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. Ponzio, G. 66 [1936], 130. — B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln. F: 153° (Zers.) (P., G. 56, 262), 155—156° (Zers.) (P., G. 66, 130). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol (P., G. 56, 262). Geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° wieder in das bei 183° schmelzende Isomere über (P., G. 56, 494).

Diacetat des  $\alpha$ -Phenylglyoxymins  $C_{12}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Phenylglyoxymin mit Acetanhydrid und Zufügen von Natriumacetat zu der erkalteten Lösung (GASTALDI, G. 55, 207). Aus dem Triacetat (s. u.) beim Aufbewahren in verd. Alkohol (G.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 126° (G.). — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge sowie beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol und 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol (G.; vgl. PONZIO, G. 56, 495).

Triacetat des  $\alpha$ -Phenylglyoxymins  $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenylglyoxymin beim Behandeln mit Acetanhydrid (PONZIO, G. 59, 814) oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GASTALDI, G. 55, 207). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85° (G.), 86° (P.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Eisessig und Äther, ziemlich schwer in heißem Ligroin (G.). — Geht beim Aufbewahren mit verd. Alkohol in das Diacetat (s. o.) über (G., G. 55, 207 Anm. 10). Liefert beim Behandeln mit Natronlauge  $\alpha$ -Phenylglyoxymin, 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol und 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol (G., G. 55, 202, 209; vgl. P., G. 56, 495).

Triacetat des  $\beta$ -Phenylglyoxymins  $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Phenylglyoxymin beim Behandeln mit Acetanhydrid in der Kälte (GASTALDI, G. 55, 212; PONZIO, G. 56, 262). — Prismen (aus Alkohol). F: 117° (G.), 117—117,5° (P.). Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in kaltem Aceton, Chloroform und Benzol (P.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Benzonnitril und 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol; dieses bildet sich ausschließlich bei der Reaktion mit Natriumäthylat (P.). Bei der Verseifung mit 15%iger Natronlauge entstehen Benzonnitril,  $\beta$ -Phenylglyoxymin und andere Produkte (G.; P.).

Benzoylformhydroximsäurechlorid, Benzoylformylchloridoxim,  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitrosoacetophenon  $C_6H_5O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl \cdot N \cdot OH$  (H 662; EI 315). B. Bei der Einw. von gasförmigem Nitrosylchlorid auf Acetophenon-Dampf (RHEINOLDT, SOMMER-DUMONT, A. 444, 126). Beim Behandeln von Isonitrosoacetophenon mit Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlen-

stoff unter Kühlung mit Eiswasser (RH., SCH.-D.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von  $\omega$ -Nitro- $\omega$ -oximino-acetophenon (RUGGERI, G. 55, 76). Durch Einw. von Chlor auf Phenylglyoxim-N $\alpha$ -methyläther (E II 7, 601) in Chloroform (AVOGADRO, G. 56, 718). — Darst. Durch Behandlung von  $\omega$ -Chlor-acetophenon mit Isopropylnitrit oder Butylnitrit und Chlorwasserstoff in Äther (LEVIN, HARTUNG, *Org. Synth.* 24 [1944], 25). — F: 132–133° (RH., SCH.-D., A. 444, 127). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (RH., SCH.-D.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure sowie beim Behandeln mit Natronlauge in der Kälte Chlorwasserstoff ab (RH., SCH.-D.). Beim Erwärmen mit Natronlauge (H 662) tritt anfangs eine gelbe Färbung auf (RH., SCH.-D.). Umwandlung in Dibenzoylfuroxan (vgl. H 662) erfolgt auch beim Schütteln der Lösung in Äther mit Sodalösung (PONZIO, RUGGERI, G. 58, 712) und bei der Einw. von Silberacetat oder Silberbenzoat in Äther oder Benzol (GASTALDI, G. 54, 585, 587). Liefert beim Erwärmen mit einer mit Schwefeldioxyd gesättigten NaHSO<sub>3</sub>-Lösung auf 35–40° Benzoylformhydroxamsäure (S. 458) (G., G. 54, 223). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol Phenylchlorglyoxim (s. u.) (Po., AVOGADRO, G. 58, 31; RH., SCH.-D., A. 444, 127). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Äther oder Eisessig erhält man  $\beta$ -Benzoyl-phenylhydrazin (Po., PEROLIO, G. 55, 691).

**Benzoat des Benzoylformhydroxylsäurechlorids,  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -benzoyloximino-acetophenon** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CCl·N·O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Erwärmen von  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, A. 444, 128). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Benzol und Toluol, ziemlich leicht in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser.

**$\alpha$ -Oximino-phenylacethydroxylsäurechlorid,  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon-oxim,  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-glyoxim, Phenylchlorglyoxim** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C:(N·OH)·CCl·N·OH. Zur Konfiguration vgl. PONZIO, G. 60 [1930], 888; 61 [1931], 564, 948. — B. Beim Behandeln von  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (Po., AVOGADRO, G. 58, 31; RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, A. 444, 127). Durch Chlorierung von  $\alpha$ -Phenylglyoxim (E II 7, 601) oder  $\beta$ -Phenylglyoxim (E II 7, 602) in Chloroform (Po., A., G. 58, 31; Po., G. 55, 317 Anm. 25) oder besser in wenig Eisessig (Po., G. 60, 890). — Kristalle (aus Äther). F: 193–194° (Zers.) (RH., SCH.-D.), 199–200° (Zers.) (Po., G. 60, 890). Unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol und kaltem Aceton (Po., A., G. 58, 32; RH., SCH.-D.).

In Äther gelöstes Phenylchlorglyoxim liefert beim Behandeln mit Sodalösung Dibenzoylfuroxan-dioxim (Syst. Nr. 4570) (Po., RUGGERI, G. 58, 711). Bei der Einw. von mit Schwefeldioxyd gesättigter NaHSO<sub>3</sub>-Lösung auf die Lösung in Alkohol (GASTALDI, G. 54, 225) oder von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 40–50° (Po., G. 55, 319) erhält man  $\beta$ -Phenylglyoxim (S. 459). Phenylchlorglyoxim liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak unter Kühlung  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim (S. 462) (Po., AVOGADRO, G. 58, 33). Beim Kochen mit 1 Mol Anilin in Alkohol erhält man  $\beta$ -Phenylanilinoglyoxim (Syst. Nr. 1652) (Po., A., G. 58, 309). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol 6-Oxo-1.3-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4118) (Po., PEROLIO, G. 55, 691).

**Nickelsalz Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>.** B. Aus in Äther gelöstem Phenylchlorglyoxim und Nickelacetat in Alkohol oder Wasser (PONZIO, AVOGADRO, G. 58, 32; Po., G. 55, 317). Rotbraune Nadeln bzw. orangefarbene Kristalle. F: 167° (Zers.) (Po., A.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, Aceton und Alkohol, löslich in kaltem Benzol und Chloroform (Po., A.). Löslich in verd. Natronlauge mit rötlichgelber Farbe, unlöslich in Ammoniak (Po., A.). Wird durch verd. Mineralsäuren schnell, durch Essigsäure langsam zersetzt (Po., A.).

**Diacetat des Phenylchlorglyoxims** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C:(N·O·CO·CH<sub>3</sub>)·CCl·N·O·CO·CH<sub>3</sub>. B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf Phenylchlorglyoxim in Gegenwart von Natriumacetat (PONZIO, AVOGADRO, G. 58, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (Po., A.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in kaltem Ligroin, Chloroform, Äther, Benzol und Aceton (Po., A.). — Liefert beim Behandeln der äther. Lösung mit Sodalösung oder beim Erwärmen mit Silberbenzoat in Benzol Dibenzoylfuroxan-bis-oximacetat (Po., G. 55, 318). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther 6-Oxo-1.3-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin (Po., PEROLIO, G. 55, 692).

**$\omega$ -Nitro- $\omega$ -oximino-acetophenon,  $\omega$ -Nitro- $\omega$ -isonitroso-acetophenon, Benzoylmethyl-nitrosäure** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·C(NO<sub>2</sub>)·N·OH. B. Beim Einleiten von Stickstofftetroxyd in eine Lösung von Isonitrosoacetophenon in Äther unter Kühlung mit Kältemischung (RUGGERI, G. 55, 75). — Nicht rein erhalten. Zersetzt sich beim Aufbewahren im Vakuum unter Bildung von Dibenzoylfuroxan. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon. Die äther. Lösung gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge  $\omega$ -Nitro- $\omega$ -benzoyloximino-acetophenon.

**$\omega$ -Nitro- $\omega$ -benzoyloximino-acetophenon**  $C_{15}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO_2) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von  $\omega$ -Nitro- $\omega$ -oximino-acetophenon mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (RÜGGERI, *G.* 55, 76). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F.* 138°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Äther, unlöslich in kaltem Ligroin.

**Niedrigerschmelzendes  $\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-amidoxim, niedrigerschmelzendes**

**$\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-glyoxim,  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim**  $C_8H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ N \cdot OH \end{array} \text{---} C \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ N \cdot OH \end{array} \cdot NH_2$  bzw.

desmotrope Form (H 661). Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1061. Wird von PONZIO (*G.* 61 [1931], 704) als  $\alpha$ -Oximino-phenylacethydroxamsäure-imid  $C_8H_9 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot OH$  angesehen (vgl. dagegen P., *G.* 62 [1932], 856). — Nadeln (aus Äther + Ligroin oder aus Toluol). *F.* 154—155° (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 29). — Geht bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt teilweise in  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim über (P., *G.* 53, 713). Umwandlung in  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim erfolgt auch beim Kochen mit verd. Essigsäure (P., A., *G.* 53, 29, 33). Beim Behandeln einer Lösung in 10%iger Schwefelsäure mit Bromwasser unter Eiskühlung erhält man Amino-phenyl-furoxan (VIANELLO, *G.* 58, 327).  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte  $\alpha$ -Phenylacetaminoglyoxim-monoacetat (s. u.) (P., A., *G.* 53, 321). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in 20%iger Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Phenylbenzaminoglyoxim-monobenzoat (S. 463) (P., A., *G.* 53, 324; P., *G.* 61 [1931], 711).

**Höhererschmelzendes  $\alpha$ -Oximino-phenylessigsäure-amidoxim, höhererschmelzendes  $\alpha'$ -Amino-**

**$\alpha$ -phenyl-glyoxim,  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim**  $C_8H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ HO \cdot N \end{array} \text{---} C \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ N \cdot OH \end{array} \cdot NH_2$  bzw. desmotrope

Form. Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1061. — *B.* Aus  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim bei kurzem Erhitzen auf 160° (PONZIO, *G.* 53, 713) oder beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Essigsäure (P., AVOGADRO, *G.* 53, 29, 33). Aus Phenylchlorglyoxim beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak unter Eiskühlung (P., A., *G.* 53, 33) oder beim Lösen in Äther und Versetzen mit wäbr. Ammoniak (VIANELLO, *G.* 58, 327). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 196° (P., *G.* 61 [1931], 713). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und siedendem Wasser, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in heißem Ligroin und Chloroform; unverändert löslich in Alkalilauge (P., A., *G.* 53, 33). —  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim gibt beim Behandeln mit Bromwasser in verd. Schwefelsäure Isonitrosobenzylcyanid (S. 457) (P., *G.* 61 [1931], 718; vgl. V., *G.* 58, 327). Die wäbr. Lösung greift Kobalt in der Kälte, Nickel und Kupfer bei 100° unter Salzbildung an (P., A., *G.* 53, 33). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim-diacetat (s. u.) (P., A., *G.* 53, 323). Mit Benzoylchlorid entsteht  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim-dibenzoat (P., A., *G.* 53, 324). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive braune Färbung (P., A., *G.* 53, 34).

$Cu(C_8H_9O_2N_2)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim beim Erwärmen mit Kupfer in Wasser auf ca. 100° oder beim Behandeln mit Kupferacetat in siedendem verdünntem Alkohol (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 34). Bronzefarbene Blättchen. *F.* 232° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in 20%iger Natronlauge mit rotbrauner Farbe, unlöslich in Ammoniak. Wird durch verd. Mineralsäuren schnell, durch 50%ige Essigsäure langsam zersetzt. —  $Ni(C_8H_9O_2N_2)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim beim Erwärmen mit Nickel in Wasser oder beim Behandeln mit Nickelacetat in siedender wäbrig-alkoholischer Lösung (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 34). Orangerote Blättchen; blutrote Prismen (aus Pyridin + Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 265° und 285°. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Löslich in Natronlauge mit rotbrauner Farbe, unlöslich in Ammoniak. Wird von 50%iger Essigsäure langsam, von Mineralsäuren schnell gelöst.

**$\alpha$ -Acetoximino-phenylessigsäure-acetamidoxim,  $\alpha'$ -Acetamino- $\alpha$ -phenyl-glyoxim-O $\alpha$ -acetat,  $\alpha$ -Phenylacetaminoglyoxim-monoacetat**  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat in der Kälte (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 322). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 150—151°. Fast unlöslich in siedendem Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Benzol, schwer in Äther, löslich in kaltem Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge in der Kälte 4-Acetamino-3-phenyl-furazan und 4-Amino-3-phenyl-furazan; beim Kochen mit Natronlauge erhält man nur 4-Amino-3-phenyl-furazan.

**$\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-glyoxim-diacetat,  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim-diacetat**  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat in der Kälte (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 323). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 133—134°. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol,

Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther, sehr schwer in siedendem Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim und das Oxim des 5-Methyl-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazols.

$\alpha$ -Benzoyloximino-phenylelessigsäure-benzoylamidoxim,  $\alpha'$ -Benzamino- $\alpha$ -phenyl-glyoxim-O $\alpha$ -benzoat,  $\alpha$ -Phenylbenzaminoglyoxim-monobenzoat  $C_{22}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Form. Diese Konstitution kommt der H 661 als Dibenzoat des  $\alpha$ -Oximinophenylelessigsäure-amidoxims formulierten Verbindung zu (PONZIO, *G.* 61 [1931], 711, 712). — *B.* Aus  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 322; *P.*, *G.* 61, 712 Anm. 21). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 189—190°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts (*P.*, *A.*). Fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in kaltem Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform (*P.*, *A.*). — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Amino-3-phenyl-furazan und 4-Benzamino-3-phenyl-furazan (*P.*, *A.*; *P.*, *G.* 61, 712).

$\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-glyoxim-dibenzoat,  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim-dibenzoat  $C_{22}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim und Benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge unter Eiskühlung (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 324; *P.*, *G.* 61 [1931], 148). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 185—186° (*P.*, *A.*; *P.*). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (*P.*, *A.*). — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim, 4-Benzamino-3-phenyl-furazan und das Oxim des 5-Phenyl-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazols (*P.*, *A.*; *P.*).

#### Substitutionsprodukte sowie Schwefelanaloga der Phenylglyoxylsäure.

4-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Chlor-benzoylcyanid  $C_6H_4ONCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CN$  (H 663). *B.* Durch Einw. von 5*n*-Salzsäure auf das 4-Dimethylamino-anil des 4-Chlor-benzoylcyanids (Syst. Nr. 1773) (BORSCHÉ, *B.* 62, 1364). — *F.*: 40—41°.  $Kp_{15}$ : 117—118°.

Oxim, 4-Chlor- $\alpha$ -oximino-phenylelessigsäure-nitril  $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$  (H 663). *B.* Neben 3-[4-Chlor-phenyl]-furazan beim Behandeln von  $\alpha$ -[4-Chlor-phenyl-glyoxim]-diacetat (E II 7, 605) mit Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 53, 705). Aus 3-[4-Chlor-phenyl]-furazan bei der Einw. von Alkalilauge oder von siedendem Wasser (*A.*). — Kristalle (aus Ligroin). *F.*: 113—114°.

Oxim-benzoat, 4-Chlor- $\alpha$ -benzoyloximino-phenylelessigsäure-nitril  $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  (H 663). *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -[4-Chlor-phenylglyoxim] (E II 7, 604) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 53, 706). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 117—118°.

4-Brom-benzoylformhydroxamsäure  $C_6H_4O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. desmotrope Form. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Brom-phenylglyoxal mit Benzolsulphhydroxamsäure und Natronlauge in Methanol unter Kühlung (GASTALDI, PRINCIVALLE, *G.* 56, 561). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 141° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol, fast unlöslich in heißem Chloroform. — Geht beim Schmelzen in 4-Brom-benzamid über. Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat (s. u.). Gibt mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung zwei Phenylhydrazone, die unter Zersetzung bei 170° bzw. 185—186° schmelzen. —  $NaC_6H_4O_3NBr$ . Gelbliches Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

Diacetylderivat  $C_{12}H_{10}O_5NBr = C_6H_4O_3NBr(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* s. o. — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 121° (GASTALDI, PRINCIVALLE, *G.* 56, 562). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-Nitro-phenylglyoxylsäure, 3-Nitro-benzoylamelsensäure  $C_6H_5O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 665; E I 315). FLÜRSCHHEIM, HOLMES (*Soc.* 1928, 482) geben für ein beim Lösen von [3-Nitro-phenyl]-bromnitroacetnitril (E II 9, 315) in konz. Schwefelsäure erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 144—145° an. BAKER (*Soc.* 1931, 2422) fand an einem nach CLAISEN (H 665) dargestellten Präparat den Schmelzpunkt 105°.

3-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril, 3-Nitro-benzoylcyanid  $C_6H_4O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$  (H 665). *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phenyl]-bromnitroacetnitril auf 95°, neben anderen Produkten (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 462, 479). Entsteht als Hauptprodukt bei der Nitrierung von Benzoylcyanid mit Salpetersäure (D: 1,52) (FL., H., *Soc.* 1928, 454, 466). —  $Kp_7$ : 144—146°. — Zersetzt sich an feuchter Luft. Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure 3-Nitro-benzoesäure.

4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Nitro-benzoylcyanid  $C_6H_4O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$  (H 666). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylbromnitroacetnitril auf 90—100° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 462, 478). — Zersetzt sich an feuchter Luft.

**2,4-Dinitro-phenylglyoxysäure-äthylester, 2,4-Dinitro-benzoylameisensäure-äthylester**  $C_{10}H_8O_7N_2 = 2 \cdot 4(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Oxydation von 2,4-Dinitro-phenylcyanessigsäureäthylester mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (FAIRBOURN, FAWSON, Soc. 1927, 49) oder mit konz. Salpetersäure oder überschüssigem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (F., F., Soc. 1928, 1080). Beim Erwärmen von [2,4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäureäthylester oder von [2,4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäureäthylester mit 0,5 n-Natronlauge in Gegenwart von Äther auf 40—50°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Chromtrioxyd in Eisessig (F., F., Soc. 1928, 1079). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. — Das Phenylhydrazon  $C_{10}H_{14}O_6N_4$  schmilzt bei 170° (F., F., Soc. 1927, 49).

$\alpha,\alpha$ -Bis-[2,5-dichlor-phenylmercapto]-phenylessigsäure-äthylester  $C_{22}H_{16}O_4Cl_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_3Cl_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus „2,5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd“ (Syst. Nr. 1520) und Phenylessigester in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, Soc. 1926, 1726). — Nadeln. F: 118°. Schwer löslich in Alkohol.

$\alpha,\alpha$ -Bis-[2,5-dichlor-phenylmercapto]-phenylacetonitril,  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2,5-dichlor-phenylmercapto]-benzylcyanid  $C_{20}H_{14}NCl_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_3Cl_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus „2,5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd“ (Syst. Nr. 1520) und Benzylcyanid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, Soc. 1926, 1726). — F: 129° (aus Eisessig umgelöst).

$\alpha,\alpha$ -Di-p-tolylmercapto-phenylacetonitril,  $\alpha,\alpha$ -Di-p-tolylmercapto-benzylcyanid  $C_{22}H_{18}NS_2 = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Aus Benzylcyanid und „Di-p-tolyl-disulfoxyd“ (Syst. Nr. 1521) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, Soc. 1926, 1726). — F: 89°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht hydrolysiert.

**2. 2-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(2), Phthalaldehydsäure** bzw.

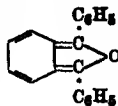
**3-Oxy-phthalid**  $C_8H_6O_3$ , Formel I bzw. II



(H 666; E I 316). B. und Darst. Entsteht neben geringeren Mengen Phthalaldehyd bei der Zersetzung von Naphthalindiozonid mit Wasser (SEEKLES, R. 42, 707; 43, 330). Beim Kochen von 2-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat und Wasser (DAVIES, PERKIN, Soc. 121, 2214). Beim Kochen von 2-Dibrommethyl-benzonitril mit verd. Schwefelsäure (FUSON, Am. Soc. 48, 1098). Durch Erwärmen von Phthalaldehydsäure-anil (Syst. Nr. 1652; vgl. H 12, 521) mit 10%iger Salzsäure oder Schwefelsäure (Usines du Rhône, D.R.P. 97241; C. 1898 II, 524; Frdl. 5, 139; FUSON, Am. Soc. 48, 1096; GARDNER, Am. Soc. 49, 1833). Darstellung durch Umsetzung von phthalonsaurem Natrium mit  $NaHSO_3$  und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säuren (H 667; GARDNER, NAYLOR, Org. Synth. 16 [1936], 68; Coll. Vol. II [1943], 523; vgl. a. SIDGWICK, CLAYTON, Soc. 121, 2263; durch Erwärmen von 3-Brom-phthalid mit Wasser (H 667); SHRINER, WOLF, Org. Synth. 23 [1943], 76).

Krystalle (aus Chloroform); erweicht bei 95°, schmilzt bei 100,5° (DAVIES, PERKIN, Soc. 121, 2215). Krystalle (aus Benzol + Petroläther); F: 100,5° (kor.) (SIDGWICK, CLAYTON, Soc. 121, 2264). Krystalle (aus Wasser); schmilzt bei 97° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 100° plötzlich klar wird (SEEKLES, R. 43, 330, 339; SI., C.). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen 46,1° und 75,0° und mit Benzol zwischen 66,7° und 84,0°; SI., C., Soc. 121, 2265, 2266. Dichte und Brechungsindex einer alkoh. Lösung: SEE., R. 43, 339, 550.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phthalaldehydsäure und Thiobenzsäure in Benzol unter schwachem Erwärmen entsteht  $\alpha$ -[Phthalidyl-(3)-mercapto]-diphenylessigsäure (?) (BISTRZYCKI, BRENNEN, Helv. 3, 460). Phthalaldehydsäure gibt bei kurzem Kochen mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol Phthalaldehydsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] bzw. 3-[4-Nitro-phenylhydrazino]-phthalid (Syst. Nr. 2068) (ROWE, HEMMAT, LEVIN, Soc. 1928, 2555; vgl. SEEKLES, R. 43, 335); reagiert analog mit 3-Nitro-phenylhydrazin (R., H., L., Soc. 1928, 2563). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entsteht 3-Phenyl-phthalid (MERMOD, SIMONIS, B. 41 [1907], 982); bei größeren Ansätzen erhält man 2,5-Diphenyl-3,4-benzo-furan (s. nebenstehende Formel) und 1,2-Dibenzoyl-benzol als Nebenprodukte (SEIDEL, B. 61, 2274 Anm. 19). — Phthalaldehydsäure gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Schwefelsäure eine tiefrote Färbung (NOYES, COSS, Am. Soc. 42, 1283).



E I 316, Z. 24 v. o. statt „3-Chlor-phthalid“ lies „beim Kochen 3-Chlor-phthalid, in der Kälte außerdem Di-[phthalidyl-(3)]-äther“.

**2-Iminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-imid** bzw. **3-Amino-phthalid**  $C_8H_6O_2N = HN \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}(\text{NH}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot O$  (H 668; E I 316). F: 167—171° (TEPPEMA, R. 42, 59). — Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol Phthalazon (Syst. Nr. 3568).

**2-Oximino-methyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-oxim, Benzaldoxim-carbonsäure-(2)**  $C_8H_7O_3N = HO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 669). Zur Konfiguration vgl. MEISENHEIMER, SENK, ZIMMERMANN, B. 60, 1742.

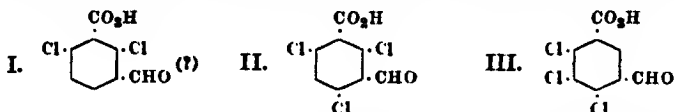
**Phthalaldehydsäure-methylester**  $C_8H_7O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 669; E I 316). B. Bei mehrtägigem Aufbewahren oder beim Kochen einer Lösung von 3-Chlor-phthalid in Methanol (KIRPAL, ZIEGEB, B. 62, 2106). Der Methylester(?) entsteht auch bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Salzsäure auf 3-Methoxy-phthalid (K., Z.).

**N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-benzyliden]-hydrazin, Azin des Phthalaldehydsäure-äthylesters**  $C_{20}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : N]_2$ . B. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Phthalaldehydsäure-äthylester(?)<sup>1)</sup> in Alkohol (NOYES, COSS, Am. Soc. 42, 1283). Neben anderen Produkten beim Aufbewahren oder gelinden Erwärmen von 2-Diazomethyl-benzoesäure-äthylester mit Alkohol (N., C., Am. Soc. 42, 1282). — Gelbe Krystalle. F: 145°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° Phthalazon (Syst. Nr. 3568) und Phthalaldehydsäure.

**2-Diazomethyl-benzoesäure-äthylester, Phenylidiazomethan-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = N : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von N-Nitroso-phthalimidin mit alkoh. Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (NOYES, COSS, Am. Soc. 42, 1282). — Rote Krystalle. F: 39°. — Liefert mit Alkohol beim Aufbewahren oder gelinden Erwärmen N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-benzyliden]-hydrazin, 2-Äthoxymethyl-benzoesäure-äthylester und andere Produkte.

**3. 3-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(3), Isophthalaldehydsäure**  $C_8H_7O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 671; E I 317). B. Beim Kochen von 3-Dichlor-methyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat und Wasser (DAVIES, PERKIN, Soc. 121, 2214). — F: 175° (D., P.); SIDGWICK, CLAYTON, Soc. 121, 2264). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen 99,7° und 140,0° und mit Benzol zwischen 149,7° und 154,5°: S., C., Soc. 121, 2265, 2266.

**2.6(?) - Dichlor-3-formyl-benzoesäure, 2.4(?) - Dichlor-benzaldehyd-carbonsäure-(3), Dichlorisophthalaldehydsäure**  $C_8H_5O_3Cl_2$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-1-dichlormethyl-3-trichlormethyl-benzol(?) (E II 5, 292) mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (CASSELLA & Co., D.R.P. 360414; C. 1928 II, 406; *Frdl.* 14, 378). — Blättchen (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Oxydation mit Natriumnitrit bei 70—80° einen Triphenylmethanfarbstoff (Färbung auf Wolle bräunlichrot, beim Nachchromieren blau) (C. & Co., D.R.P. 364730; C. 1928 II, 483; *Frdl.* 14, 724).



**2.4.6 (oder 4.5.6) - Trichlor-3-formyl-benzoesäure, 2.4.6 (oder 4.5.6) - Trichlor-benzaldehyd-carbonsäure-(3), Trichlorisophthalaldehydsäure**  $C_8H_5O_3Cl_3$ , Formel II oder III. B. Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus 2.4.6 (oder 4.5.6) - Trichlor-1-dichlormethyl-3-trichlormethyl-benzol (E II 5, 293) (CASSELLA & Co., D.R.P. 360414; C. 1928 II, 406; *Frdl.* 14, 378). — Blättchen (aus Wasser). F: 214°. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure und konz. Schwefelsäure und folgenden Oxydation mit Natriumnitrit bei 70—80° einen Triphenylmethanfarbstoff (Färbung auf Wolle bräunlichrot, beim Nachchromieren violettblau) (C. & Co., D.R.P. 364730; C. 1928 II, 483; *Frdl.* 14, 724).

**4. 4-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(4), Terephthalaldehydsäure**  $C_8H_7O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 671; E I 317). B. Beim Kochen von 4-Dichlor-methyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat und Wasser (DAVIES, PERKIN, Soc. 121, 2214). Bildung des Nitrils s. im folgenden Artikel. — F: 248—250° (korr.; im evakuierten Röhrchen) (SIDGWICK, CLAYTON, Soc. 121, 2264). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser zwischen 142,3° und 191,5° und mit Benzol zwischen 110° und 196°: S., C., Soc. 121, 2265, 2266. — Liefert mit Phloroglucin-trimethyläther in alkoh. Salzsäure 2'.4'.6'.2''.4''.6''.Hexamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) (LUND, Soc. 1928, 1572).

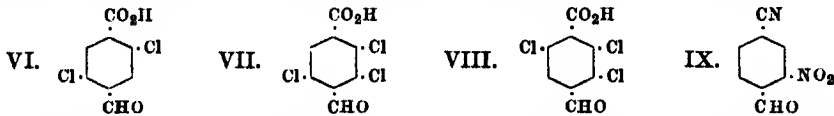
**Terephthalaldehydsäure-nitril, 4-Cyan-benzaldehyd**  $C_8H_5ON = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 672; E I 318). B. Neben 4-Cyan-benzoesäure bei 12—14-stdg. Erhitzen von 4-Cyan-benzoylchlorid mit Kupfernitratlösung (vgl. H 671 im Artikel Terephthalaldehydsäure) im Rohr auf 105° bis 110°; Ausbeute 50—60% (FICHTER, LAPIN, *Helv.* 12, 993). — F: 100°.

<sup>1)</sup> Im Original ist Phthalaldehydsäure als Ausgangsmaterial angegeben.

4-Cyan-benzaldoxime  $C_6H_4ON_2 = HO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (H 672). Nach neueren Untersuchungen IV,  $\begin{matrix} NC \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ || \\ N \cdot OH \end{matrix}$  V,  $\begin{matrix} NC \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ || \\ HO \cdot N \end{matrix}$  besitzt 4-Cyan- $\alpha$ -benzaldoxim (F: 180°) die Konfiguration IV, 4-Cyan- $\beta$ -benzaldoxim (F: 143—145°) die Konfiguration V (J. MEISENHEDER, W. THELACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 982); weitere Literatur s. bei  $\alpha$ -Benzaldoxim, E II 7, 167.

2.5-Dichlor-4-formyl-benzoessäure, 2,5-Dichlor-benzaldehyd-carbonsäure-(4), Dichlorterephthalaldehydsäure  $C_8H_4O_3Cl_2$ , Formel VI. B. Beim Erwärmen von 2,5-Dichlor-1-dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzol mit konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 360414; C. 1928 II, 406; *Frdl.* 14, 380). — F: 185°.

2.3.5 (oder 2.3.6)-Trichlor-4-formyl-benzoessäure, 2.3.6 (oder 2.3.5)-Trichlor-benzaldehyd-carbonsäure-(4), Trichlorterephthalaldehydsäure  $C_8H_3O_3Cl_3$ , Formel VII oder VIII. B. Beim Erwärmen von 2.3.5-Trichlor-1 (oder 4)-dichlormethyl-4 (oder 1)-trichlormethyl-benzol mit konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 360414; C. 1928 II, 406; *Frdl.* 14, 380). — F: 216°.



3-Nitro-4-formyl-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-benzaldehyd  $C_8H_4O_2N_2$ , Formel IX. B. Beim Schütteln von 2-Nitro-4-cyan-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (Syst. Nr. 1773) mit verd. Salzsäure und Benzol (REICH, LENZ, *Helv.* 8, 148). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 110°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in siedendem Ligroin und Chloroform, sehr leicht in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther; die wäßr. Lösung ist gelb. — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Benzol entsteht 2-Nitroso-4-cyan-benzoessäure (E II 9, 614). Gibt beim Behandeln mit Aceton und verd. Natronlauge 6.6'-Dicyan-indigo (Syst. Nr. 3699). — Das Phenylhydrazon  $C_{14}H_{10}O_2N_4$  schmilzt bei 202—203°.

2-Nitro-4-cyan-benzaldoxim  $C_8H_3O_2N_2 = HO \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (REICH, LENZ, *Helv.* 8, 148). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

[BAUMANN]

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_3$ .

1.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Benzoylessigsäure bzw.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-acrylsäure,  $\beta$ -Oxy-zimtsäure  $C_9H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$  (H 672). B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzoylmalonsäure-diäthylester bei Zimmertemperatur (SPRIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2187, 2191). — F: 104° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 148, 313). Einfluß auf die Oxydation von Natriumhypophosphit durch Sauerstoff in Gegenwart von Eisen- oder Kupfersalzen bei 10° und  $p_H$  4,8; WIELAND, FRANK, *A.* 475, 21, 23, 26, 33. — Zerfällt beim Behandeln der alkal. Lösung mit Wasserdampf in Acetophenon und Kohlendioxyd (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 138 Ann. 2, 146). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer Kaliumcarbonat-Lösung je nach den Bedingungen in wechselnder Menge Benzoessäure, Oxalsäure, Phenylglyoxylsäure und Acetophenon (Sk., Sch.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° bilden sich  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 148) und  $\beta$ -Aminoc- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Syst. Nr. 1905) (Kn., Oe.). Wird durch konz. Schwefelsäure bei 100° völlig zersetzt (Sp., Str., Th.). Gibt beim Kochen mit der berechneten Menge Quecksilber(II)-oxyd in Alkohol Quecksilber-diphenacyl (Syst. Nr. 2343); beim Kochen mit überschüssigem Quecksilber(II)-oxyd in Chloroform entsteht das Anhydrid der  $\alpha$ -Hydroxymercuri-benzoylessigsäure (Syst. Nr. 2354) (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* 45, 2966, 2967). Bei allmählichem Zufügen von konz. Salzsäure zu einer Lösung von benzoylessigsaurem Kalium, Dimethylaminhydrochlorid und Formaldehyd unter Eiskühlung bildet sich  $\beta$ -Dimethylamino-propionphenon (Syst. Nr. 1873); analog verläuft die Kondensation mit Formaldehyd + Piperidin (MANICHE, CURTIZ, *Ar.* 1926, 750, 751). — Zur pharmakologischen Wirkung vgl. noch H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 606.

Benzoylessigsäure-methylester bzw.  $\beta$ -Oxy-zimtsäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Ketonform. Anreicherung der Ketonform durch Abdestillieren der Enolform in Glasgefäßen unter 2 mm Druck: K. H. MEYER, SCHÖLLER, *B.* 53, 1415. — n : 1,5387 (extrapolierter Wert für reines Keton).



b) Enolform,  $\beta$ -Oxy-zimtsäure-methylester (E I 319). Anreicherung der Enolform durch Abdestillieren unter 2 mm Druck in Glasgefäßen: K. H. MEYER, SCHÖLLER, *B.* 53, 1415.

c) Gleichgewichtsgemisch, gewöhnlicher Benzoylessigsäuremethylester (H 673; E I 319). Der Gleichgewichtsester enthält bei 20° 18,5% Enol (durch Bromtitration bestimmt) (DIECKMANN, *B.* 55, 2478; vgl. a. v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* 426, 206, 235). 1%ige Gleichgewichtslösungen in Benzol, Methanol, Alkohol, Methylacetat, Äthylacetat, Methylbenzoat und Äthylbenzoat zeigen bei 20° fast denselben Enolgehalt wie die entsprechenden Lösungen des Äthylesters (s. u.) (D.). —  $K_{p_{12}}$ : 151,5—151,8° (v. AU., J.).  $D_4^{20}$ : 1,1624 (v. AU., J.).  $n_D^{20}$ : 1,5361;  $n_D^{25}$ : 1,5415;  $n_D^{30}$ : 1,5571;  $n_D^{35}$ : 1,5712 (v. AU., J.).

**Benzoylessigsäure-äthylester, Benzoylessigester bzw.  $\beta$ -Oxy-zimtsäure-äthylester**  
 $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . — Gleichgewichtsgemisch, gewöhnlicher Benzoylessigester (H 674; E I 320). Der Gleichgewichtsester enthält bei 20° 21,4% Enol (durch Bromtitration bestimmt) (DIECKMANN, *B.* 55, 2478; vgl. a. v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* 426, 208, 235). Der Enolgehalt einer ca. 1%igen Lösung beträgt bei 20° für Benzol 34%, für Methanol 14,5%, für Äthylalkohol 24%, für Methylacetat 21,9%, für Äthylacetat 29,5%, für Methylbenzoat 28%, für Äthylbenzoat 32,2% (D.). Bestimmung des Enolgehalts durch Titration mit Brom in Äthylalkohol und in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* 1925, 48. Zur Bestimmung des Enolgehalts auf Grund des Brechungsindex vgl. v. AU., JA. Die von FLEBER (*B.* 54, 912) vorgeschlagene Methode zur Ermittlung des Enolgehalts mit Kupferacetat in Chloroform + Alkohol ist für die Bestimmung des Enolgehalts von Benzoylessigester nicht anwendbar (DIECKMANN, *B.* 54, 2253).

*B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Behandeln der Kaliumverbindung des Äthylacetats (E II 2, 134) in Äther mit Äthylbenzoat (SCHEIBLER, ZIEGNER, *B.* 55, 791, 798; vgl. H 674) oder mit Benzoylchlorid unterhalb +5° (SCHEIBLER, VOSS, *B.* 53, 404). Über die Bildung bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Verbindung aus Chloressigsäureäthylester und Magnesium in Essigester (vgl. H 674) vgl. SOMMELET, HAMEL, *Bl.* [4] 29, 548, 550. — *Darst.* Durch 10 Min. langes Erwärmen von 58,5 g  $\alpha$ -Benzoyl-acetessigsäure-äthylester mit einer Lösung von 32 g Ammoniumchlorid in 10 cm<sup>3</sup> Ammoniak (D: 0,9) und 150 cm<sup>3</sup> Wasser auf 40—42° (Ausbeute: 77—78%) (SHRINER, A. G. SCHMIDT, *Am. Soc.* 51, 3638; SH., SCHM., ROLL, *Org. Synth.* 18 [1938], 34; Coll. Vol. II [1943], 266). Durch Erhitzen von trockenem Natriumacetessigester mit Äthylbenzoat zunächst auf 140—150°, dann auf 180° unter Abdestillieren des Essigesters und Zerlegung der Natriumverbindung des Benzoylessigesters mit eiskalter Schwefelsäure (MC ELVAIN, WEBER, *Org. Synth.* 23 [1943], 35). —  $K_{p_{20}}$ : 165° bis 169° (SH., SCH.);  $K_{p_{18}}$ : 163° (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* 426, 235);  $K_{p_{14}}$ : 154° (LEY, *Ph. Ch.* 94, 440);  $K_{p_4}$ : 132—137° (SH., SCH., R.).  $D_4^{20}$ : 1,1202 (v. AU., JA.). Viscosität bei 20°: VOLKLANDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 14.  $n_D^{20}$ : 1,5265;  $n_D^{25}$ : 1,5317;  $n_D^{30}$ : 1,5466;  $n_D^{35}$ : 1,5605 (v. AU., JA.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Natriumverbindung in Wasser und Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* 94, 426, 427. Zum Ultrarot-Absorptionsspektrum vgl. LECOMTE, *C. r.* 178, 2075. Strömungsdoppelbrechung: V., W.

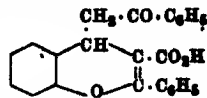
Benzoylessigester liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung bei Gegenwart von Zink (vgl. E I 320) zunächst das Dilacton der racem.  $\beta$ , $\beta'$ -Dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-adipinsäure (Syst. Nr. 2768), das bei längerer Reaktionsdauer wieder in Lösung geht; man erhält dann  $\beta$ , $\gamma$ -Diphenyl- $\Delta^{\alpha}$ , $\beta$ -crotonlacton- $\gamma$ -essigsäure (Syst. Nr. 2619), Zimtsäureäthylester, Hydrozimtsäureäthylester, Meso- $\beta$ , $\beta'$ -dioxy- $\beta$ , $\beta'$ -diphenyl-adipinsäure-diäthylester (?) (S. 398) und andere Produkte; bei Anwendung von amalgamiertem Zink entstehen dieselben Verbindungen mit Ausnahme von Zimtsäureäthylester (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* 430, 120, 144). Benzoylessigester gibt beim Erhitzen mit Zinkhydroxylaminchlorid  $2NH_2 \cdot OH + ZnCl_2$  in absol. Alkohol auf dem Wasserbad 3-Phenyl-isoxazol(5) (Syst. Nr. 4279) (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 328). Kondensiert sich in Gegenwart der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bei Zimmer-

temperatur zu 4.6-Diphenyl-cumalin  $HC \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH$  (Syst. Nr. 2469), daneben entstehen

Acetophenon und andere Produkte (FEIST, *B.* 58, 2311, 2313; ARNDT, EISTERT, *B.* 58, 2318; vgl. ENGELMANN, *A.* 281 [1885], 70). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure unter Eiskühlung bilden sich 3-Oxy-thionaphthen-S-dioxyd-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2614) und 3-Oxy-thionaphthen-S-dioxyd (Syst. Nr. 2385) (FEIST, *B.* 58, 2312, 2313, 2317; ARNDT, KIRSCH, NACHTWEY, *B.* 59, 1075, 1080).

Benzoylessigester liefert bei der Umsetzung mit Äthyl- $[\alpha$ , $\beta$ -dichlor-äthyl]-äther in Ammoniak je nach der Ammoniakkonzentration wechselnde Mengen 2-Phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2578) und 2-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3258) (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 4; *C.* 1925 II, 1753; KONDO, SUZUKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 544, S. 72; *C.* 1927 II, 1029). Gibt bei der Einw. von Benzaloxim in Gegenwart von Phosphorsäure 3-Phenyl-4-benzyliden-isoxazol(5) (Syst. Nr. 4284); reagiert analog mit Anis

aldoxim (FUSCO, MUSANTE, G. 67 [1937], 254, 255; vgl. MINUNNI, D'URSO, G. 58, 499; 59, 37). Beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von Benzoylessigester und Phenyl-[2-oxy-styryl]-keton mit wenig 50% iger Natronlauge entstehen 2-Phenyl-4-phenacyl-[1.4-chromen]-carbonsäure-(3) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2619) und etwas 2-Phenyl-4-phenacyl-[1.4-chromen] (Syst. Nr. 2472) (FORSTER, HILLBRON, Soc. 126, 342, 344). Reagiert mit [2-Chlor-styryl]-[2-oxy-styryl]-keton in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung unter Bildung von 2-Phenyl-4-[2-chlor-cinnamoylmethyl]-[1.4-chromen]-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2619) (HEI., HILL, Soc. 1927, 923). Benzoylessigester gibt beim Kochen mit Orthoameisensäure-triäthylester und Acetanhydrid  $\alpha$ -Äthoxymethylen-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1411) (FRIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2967; vgl. WEISS, WÖLDICH, M. 47, 431).



H 676, Z. 14 v. u. statt „B. 18“ lies „B. 22“.

Beim Behandeln von Natriumbenzoylessigester mit racem. Dibrombernsteinsäure-diäthylester in Alkohol anfangs unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur erhält man 5-Phenyl-2.3-dihydro-furan-tricarbonsäure-(2.3.4)-triäthylester (Syst. Nr. 2612), während bei der Reaktion mit Mesodibrombernsteinsäure-diäthylester unter gleichen Bedingungen  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester (S. 641),  $\alpha$ -Benzoyl-tricarballesäure-triäthylester (S. 659) und wenig Fumarsäurediäthylester entstehen (ING, PERKIN, Soc. 125, 1818, 1820, 1826, 1827). Natriumbenzoylessigester gibt bei der Umsetzung mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus racemischer und Meso-Form) in Alkohol, anfangs unter Eiskühlung, dann bei Siedetemperatur 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester und 1-Benzoyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (ING, P., Soc. 127, 2390, 2397). Bei der Kondensation des Natriumverbindung mit niedrigerschmelzendem oder höherschmelzendem  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester in Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur, erhält man 1-Benzoyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester (BERNTON, ING, P., Soc. 125, 1498).

Benzoylessigester liefert beim Erhitzen mit  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester unter 50 mm Druck auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit siedender methyalkoholischer Kalilauge 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 3344) (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, Soc. 125, 652). Beim Erhitzen mit 6-Amino-3-methoxy-benzaldehyd im Rohr auf 160° erhält man 6-Methoxy-3-benzoyl-carbostyryl (Syst. Nr. 3240) (TRÖGER, COHAUS, J. pr. [2] 117, 106). Reagiert mit Benzaldehyd-phenylhydrazon in Gegenwart von Zinkchlorid bei 130—135° unter Bildung von 1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3651) (MINUNNI, D'URSO, G. 58, 696).

Verbindung  $C_{13}H_{10}O_3S_2Tl$ . B. Beim Erwärmen von Benzoylessigester mit Thallium(I)-carbonat in Benzol und Erhitzen der Reaktionslösung mit Schwefelkohlenstoff (FEIGL, BÄCKER, M. 49, 409). — Orangerotes Pulver.

Benzoylessigsäure-l-menthylester  $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (E I 321). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, A. 423, 336.

$\beta$ -Oxallimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-amid bzw.  $\beta$ -Oxallimino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-amid  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot CO \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO_2H) : CH \cdot CO \cdot NH_2$  (E I 321). Zur Konstitution vgl. noch BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 911, 915.

Benzoylessigsäurenitril, Benzoylacetonnitril,  $\omega$ -Cyan-acetophenon  $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$  (H 680; E I 322). Die Umsetzung mit Resorcin und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (vgl. E I 322) führt nicht zu 7-Oxy-4-imino-2-phenyl-[benzo-1.4-pyran], sondern zu 7-Oxy-4-phenyl-cumarin-imid (E I 18, 325); analog sind auch die mit Pyrogallol und  $\alpha$ -Naphthol entstehenden Verbindungen aufzufassen (BAKER, Soc. 127, 2350). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoylacetonnitril und Salicylaldehyd in Eisessig bei 0° entsteht 3-Benzoyl-cumarin (Syst. Nr. 2484); analog verläuft die Reaktion mit anderen o-Oxyaldehyden (GHOSAL, J. indian chem. Soc. 3, 106; C. 1926 II, 1646). Die bei der Einw. von Natriumpulver auf Benzoylacetonnitril in Benzol entstehende gelbe Natriumverbindung liefert bei der Umsetzung mit 2-Nitrobenzoylchlorid in Benzol 2-Nitro-dibenzoylacetonnitril (S. 581) (GABRIEL, GERHARD, B. 54, 1613). Benzoylacetonnitril gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Piperidin in Gegenwart von wenig Salicylaldehyd in absol. Alkohol eine Verbindung  $C_{14}H_{16}ON_2$  (s. u.) (KRISHNAMURTI, DEY, Soc. 1927, 1349) und reagiert analog mit Anilin, p-Toluidin und asymm. m-Xylidin (KR., Soc. 1923, 416).

Verbindung  $C_{14}H_{16}ON_2$ . B. Beim Kochen von Benzoylacetonnitril mit 2 Mol Piperidin bei Gegenwart von Salicylaldehyd in absol. Alkohol (KRISHNAMURTI, DEY, Soc. 1927, 1349, 1350). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform. Unverändert löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Piperidin und Benzoylacetonnitril. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedender 2%iger Natronlauge Piperidin und Benzoesäure. Beständig gegen siedende verdünnte Alkalien. Wird durch alkoh. Kalilauge unter Bildung von Piperidin zersetzt. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure ein Isonitroso-

derivat (s. u.). — Hydrochlorid  $C_{14}H_{12}ON_2 + HCl$ . Tafeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt zwischen  $235^\circ$  und  $242^\circ$ . — Chloroplatinat  $2C_{14}H_{12}ON_2 + H_2PtCl_6$ . Orangefarbene Krystalle. — Pikrat. Gelbe alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). F:  $138^\circ$ .

Isonitrosoderivat  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ . B. Durch Behandeln der Verbindung  $C_{14}H_{12}ON_2$  mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und Erwärmen des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat und wenig Wasser (KRISHNAMURTI, DEY, Soc. 1927, 1349, 1350). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $183^\circ$  (Zers.). — Bei der Destillation mit 70%iger Schwefelsäure entsteht Benzoesäure. Beim Erhitzen der Isonitrosoverbindung oder ihres Hydrochlorids mit Acetanhydrid erhält man ein Diacetylderivat  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  (F:  $180-181^\circ$  [Zers.]). Gibt ein Dibenzoylderivat  $C_{28}H_{24}O_4N_2$  (Nadeln aus Alkohol; F:  $148^\circ$ ). — Hydrochlorid  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $258^\circ$  (Zers.). Schwer löslich.

Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_2$ . B. Beim Kochen von Benzoylacetoneitril mit 1 Mol Anilin bei Gegenwart von wenig Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol (KRISHNAMURTI, Soc. 1928, 415, 416). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $163^\circ$ . — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und folgenden Versetzen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge ein Isonitrosoderivat  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  (rote Tafeln aus Alkohol; F:  $182^\circ$  [Zers.]). Gibt ein Dibenzoylderivat  $C_{30}H_{24}O_4N_2$  (gelbliche Nadeln aus Alkohol; F:  $168^\circ$ ). — Hydrochlorid. Tafeln (aus verd. Salzsäure). F:  $94-96^\circ$ .

Verbindung  $C_{16}H_{16}ON_2$ . B. Analog der Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_2$  (s. o.) unter Verwendung von p-Toluidin (KRISHNAMURTI, Soc. 1928, 415, 416). — Bläßgelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $182^\circ$ . — Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und folgenden Versetzen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge entsteht ein Isonitrosoderivat  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  (orangefarbene Tafeln aus Alkohol; F:  $158^\circ$ ;  $AgC_{16}H_{16}O_2N_2$ ). Gibt ein Dibenzoylderivat  $C_{30}H_{24}O_4N_2$  (gelbliche Nadeln aus Alkohol; F:  $166^\circ$ ). — Hydrochlorid  $C_{16}H_{16}ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). F:  $194-195^\circ$ .

Verbindung  $C_{17}H_{18}ON_2$ . B. Analog der Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_2$  (s. o.) unter Verwendung von aeymm. m-Xylidin (KRISHNAMURTI, Soc. 1928, 415, 416). — Tafeln (aus Benzol). F:  $145^\circ$  bis  $146^\circ$ . — Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und folgenden Versetzen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge entsteht ein Isonitrosoderivat (gelbe Tafeln; F:  $150^\circ$  bis  $151^\circ$ ). Gibt ein Dibenzoylderivat (Nadeln; F:  $153^\circ$ ).

$\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propionitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-nitril,  $\beta$ -Amino-zimtsäure-nitril  $C_9H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$ , Benzoacetodinitril (H 681; E I 322). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, WUNDERLING, B. 64 [1931], 2763. — Liefert beim Erwärmen mit Triphenylchloromethan in Pyridin auf dem Wasserbad  $\beta$ -[Triphenylmethylamino]-zimtsäure-nitril (Syst. Nr. 1738) (BENARY, LORTH, B. 57, 1326). Bei der Umsetzung mit Äthyl- $[\alpha, \beta$ -dichlor-äthyl]-äther und nachfolgenden Einw. von 10%igem wäßrigem Ammoniak bildet sich 4-Chlormethyl-2,6-diphenyl-3,5-dicyan-1,4-dihydro-pyridin (Syst. Nr. 3297) (B., LÖWENTHAL, B. 55, 3432). Reagiert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther unter Bildung von  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -chloracetyl-zimtsäure-nitril (S. 570) (B., LAU, B. 56, 596); analog verläuft die Reaktion mit anderen Säurechloriden (B., HOSENFELD, B. 55, 3420, 3426; B., SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 911, 913). Gibt beim Behandeln mit Zimtsäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther N-Cinnamoyl-benzoacetodinitril (s. u.) (B., H.).

H 681, Z. 27—28 v. o. statt „(E. v. M., J. pr. [2] 70, 560) oder von Piperidin (E. v. M., J. pr. [2] 78, 524)“ lies „(E. v. M., J. pr. [2] 70, 560; 78, 524; C. 1908 II, 594)“.

$\beta$ -Cinnamoylimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Cinnamoylamino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$ , N-Cinnamoyl-benzoacetodinitril. B. Beim Behandeln einer Äther-Lösung von Benzoacetodinitril mit Zimtsäure-äthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung (BENARY, HOSENFELD, B. 55, 3427). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F:  $134-135^\circ$ . Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Äther, Petroläther und Wasser. — Spaltet sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Zimtsäure und Ammoniak.

$\beta$ -Äthoxalylimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Äthoxalylamino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CN$ , N-Äthoxalyl-benzoacetodinitril (E I 322). Zur Konstitution vgl. noch BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 911, 915.

Amid des  $\beta$ -Oxalimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitrils bzw. Amid des  $\beta$ -Oxalimino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-nitrils  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) : CH \cdot CN$  (E I 323). Zur Konstitution vgl. noch BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 915.

**$\beta$ -Phenoxyacetimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril** bzw.  **$\beta$ -Phenoxyacetimino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure-nitril**  $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$ , **N-Phenoxyacetyl-benzoacetidnitril** (E I 323). Die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Form liefern beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge Phenoxyessigsäure, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Phenoxyessigsäure-phenylhydrazid (BENARY, HOSKINFIELD, B. 55, 3417, 3421).

**2-Chlor-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Enolgehalt des Gleichgewichtsesters bei ca.  $-5^\circ$ : 25,4% (durch Bromtitration bestimmt) (WAHL, ROLLAND, A. ch. [10] 10, 25). — B. Beim Erhitzen von 2-Chlorbenzoesäure-methylester mit Methylacetat in Gegenwart von Natrium auf ca.  $100^\circ$  (W., R., A. ch. [10] 10, 10, 12). — Gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ :  $170-172^\circ$  (Zers.).  $D_4^{20}$ : 1,027. — Gibt bei der Destillation im Vakuum geringe Mengen 4,6-Dioxo-2-[2-chlor-phenyl]-5-[2-chlor-benzoyl]-

$C_6H_4Cl \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$   
5,6-dihydro-[1.4-pyran]  $OC-O-C \cdot C_6H_4Cl$  (Syst. Nr. 2499). Zerfällt beim Kochen

mit 20%iger Schwefelsäure unter Bildung von 2-Chlor-acetophenon. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei  $5-10^\circ$  bildet sich 2-Chlor- $\alpha$ -oximino-benzoylessigsäure-methylester (S. 567). Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer

Lösung entsteht 3-[2-Chlor-phenyl]-isoxazonol-(5)  $C_6H_4Cl \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  (Syst. Nr. 4279). Beim

Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig erhält man 1-Phenyl-3-[2-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)  $C_6H_4Cl \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{CO} \end{array}$  (Syst. Nr. 3568). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid

unter Bildung von 2-Chlor- $\alpha$ -phenylhydrazono-benzoylessigsäure-methylester (Syst. Nr. 2049). Dieselbe Verbindung erhält man neben wenig 1-Phenyl-4-phenylhydrazono-3-[2-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3592) bei der Einw. von Stickoxyden in Gegenwart von Acetanhydrid in Äther und nachfolgender Umsetzung mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (W., R., C. r. 186, 38; A. ch. [10] 10, 44). — Kupfer(II)-salz  $Cu(C_{10}H_9O_3Cl)_2$ . Grüngelb. Unlöslich in Alkohol und Äther (W., R., A. ch. [10] 10, 12).

**3-Chlor-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Enolgehalt des Gleichgewichtsesters bei ca.  $-5^\circ$ : 25,5% (durch Bromtitration bestimmt) (WAHL, ROLLAND, A. ch. [10] 10, 25). — B. Analog der vorangehenden Verbindung (W., R., A. ch. [10] 10, 10, 14). — Blaßgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ :  $165-169^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,185. — Kupfer(II)-salz  $Cu(C_{10}H_9O_3Cl)_2$ . Grüne Nadeln (aus Äther).

**4-Chlor-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Enolgehalt des Gleichgewichtsesters bei ca.  $-5^\circ$ : 22,9% (durch Bromtitration bestimmt) (WAHL, ROLLAND, A. ch. [10] 10, 25). — B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., R., A. ch. [10] 10, 10, 15). — Krystalle. Schmilzt bei  $36-37^\circ$  zu einer blaßgelben Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ :  $172^\circ$ . — Kupfer(II)-salz  $Cu(C_{10}H_9O_3Cl)_2$ . Grüngelb. Unlöslich in Alkohol und Äther.

**4-Chlor-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 323). Zur Bildung aus 4-Chlor-benzoylchlorid und Natriumacetessigester vgl. BURTON, INGOLD, Soc. 1928, 919. — Nadeln. F:  $36^\circ$ .  $Kp_{12}$ :  $181-182^\circ$ .

**2-Nitro-benzoylessigsäure**  $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 681; E I 324). B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -[2-Nitro-benzoyl]-acetessigester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (OVERMYER, Am. Soc. 48, 459). Bei kurzem Erwärmen von 2-Nitro-benzoylmalonester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, GERHARD, B. 54, 1069). — Nadeln (aus Benzol). F:  $117^\circ$  (Zers.) (Ov.). — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Kohlendioxyd und 2-Nitro-acetophenon (GA., GER.). Zur Überführung in Indigo durch d-Glucose oder Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak bei Luftzutritt (vgl. H 681) vgl. a. Ov. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 2,4-Dioxy-chinolin (GA., GER.). Beim Behandeln mit Brom in warmem Benzol bildet sich 2-Nitro-benzoylbromessigsäure (GA., GER.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 682). B. Zur Bildung aus  $\alpha$ -[2-Nitro-benzoyl]-acetessigester vgl. a. GABRIEL, GERHARD, B. 54, 1069; OVERMYER, Am. Soc. 48, 456. Beim Behandeln von 2-Nitro-benzoylessigsäure mit alkoh. Salzsäure (GA., GER.). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $35-36^\circ$  (GA., GER.). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (GA., GER.).

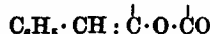
**$\alpha$ -Brom-2-nitro-benzoylessigsäure, 2-Nitro-benzoylbromessigsäure**  $C_8H_7O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzoylessigsäure mit Brom in Benzol (GABRIEL, GERHARD, B. 54, 1069). — Krystallpulver. F:  $94-95^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Reizt die Schleimhäute.

2.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Phenylbrenztraubensäure, Benzylglyoxylsäure bzw.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-acrylsäure,  $\alpha$ -Oxy-zimtsäure  $C_6H_5O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  (H 682; E I 324). Der Enolgehalt der Gleichgewichtslösung in Wasser beträgt ca. 10% (durch Bromtitration bestimmbar) (vgl. E I 324) (WIELAND, A. 486, 238). — B. Bei längerem Erhitzen von  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure (s. u.) mit Natronlauge (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, A. 284 [1895], 48). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Mercapto-zimtsäure (S. 478) mit konz. Ammoniak (GRÄNACHER, *Helv.* 5, 614, 619). Aus  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-n-valeriansäure (?) oder ihrem Nitril beim Kochen mit Ameisensäure (DIELS, A. 482, 37, 38). Beim Kochen von  $\beta$ -Phenyl-serin mit 10%iger Schwefelsäure (BETTZICHE, H. 150, 187). Beim Behandeln von 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran (Syst. Nr. 2494) mit siedendem Wasser (GAULT, WEICK, Bl. [4] 81, 875; vgl. E I 324). Neben Phenylharnstoff bei kurzem Erwärmen von 3-Phenyl-5-benzyliden-hydantoin (Syst. Nr. 3592) oder von 3-Phenyl-5-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-hydantoin (Syst. Nr. 3636) mit 4 n-Natronlauge auf 70° (BERGMANN, DELIS, A. 458, 78, 89, 90). Aus 2-Methyl-4-benzyliden-oxazolone-(5)



bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge (ERLENMEYER, FRÜSTÜCK, A. 284 [1895], 48; BERGMANN, STERN, A. 448, 27).

Beim Behandeln von 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-benzyliden-oxazolidin



mit Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* 84 [1922], 189; C. 1923 III, 1082). Entsteht in geringer Menge im Organismus des Menschen und des Hundes nach Eingabe von (+)- oder (–)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure (MORI, H. 122, 188, 189; KOTAKE, H. 122, 243). Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verabreichung von l(–), d(+)- oder dl-Phenylalanin (Ko., MASAI, MORI, H. 122, 196, 198; Ko., H. 122, 243). — *Darst.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure mit 1 n-Salzsäure (HERBST, SHERMIN, *Org. Synth.* 19 [1939], 77; Coll. Vol. II [1943], 519). Zur Darstellung aus Phenylcyanbrenztraubensäureester (vgl. H 682; E I 324) vgl. noch GAULT, WEICK, Bl. [4] 81, 874.

Blättchen (aus Benzol). F: 156° (korr.) (BERGMANN, MIEKELEY, A. 458, 69, 71), 157—158° (DIELS, A. 482, 39), 160° (GAULT, WEICK, Bl. [4] 81, 875). — Liefert beim Schütteln der wäbr. Lösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz oder Cellulosekohle Phenyleisigsäure, Benzaldehyd, Benzoesäure, Oxalsäure und Kohlendioxyd (WIELAND, A. 486, 238). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIE., FRANKE, A. 457, 42. Bei allmählichem Zusatz von Permanganat zu einer im Dampfstrom erhitzten Lösung von Phenylbrenztraubensäure und Kaliumcarbonat entstehen Benzaldehyd, Oxalsäure, Benzoesäure und amorphe Produkte (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 138, 146). Phenylbrenztraubensäure liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz in alkoh. Ammoniak bei 10—15° dl-Phenylalanin und etwas dl- $\beta$ -Phenyl-milchsäure (KNOOP, OESTERLIN, H. 148, 311; 170, 187, 195). dl-Phenylalanin bildet sich auch beim Schütteln von Phenylbrenztraubensäure mit Eisen(II)-sulfat oder Cystein in 30%igem Ammoniak (KN., OR., H. 170, 187, 198). Phenylbrenztraubensäure zersetzt sich bei der Einw. von konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2187, 2190). Chinon oxydiert Phenylbrenztraubensäure unter  $CO_2$ -Entwicklung (WIE., A. 486, 240). Phenylbrenztraubensäure liefert beim Behandeln mit p-Toluolsulfhydroxamsäure in alkoh. Kalilauge Phenylacethydroxamsäure (SCHEUING, HENSLE, A. 440, 87). Bei der Einw. von N-Benzyliden-cyclohexylamin in Alkohol unter Eiskühlung erhält man  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -oxo- $\beta$ - $\gamma$ -diphenyl-buttersäure-cyclohexylamid (Syst. Nr. 1594) (SKITA, WULFF, A. 455, 29).

Phenylbrenztraubensäure wird im Organismus des Menschen und des Hundes zum Teil zu (–)- $\beta$ -Phenyl-milchsäure reduziert (KOTAKE, MORI, H. 122, 191; vgl. a. SUWA, H. 72 [1911], 118, 127). Diese entsteht auch beim Behandeln von Phenylbrenztraubensäure mit Leber-, Nieren- oder Milkbrei oder bei Leberdurchblutung (MORI, KANAI, H. 122, 207). Übergang in Hippursäure konnte weder nach subcutaner Injektion am Kaninchen noch im Nierendurchblutungsversuch am Hund nachgewiesen werden (SERKINE, H. 164, 232). Über das pharmakologische Verhalten vgl. ferner H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 607. — Die grüne Eisenchloridfärbung schlägt bei Zusatz von Ammoniak in Rotbraun um (GRÄNACHER, *Helv.* 5, 619). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 162—163° (Gr.), 163° (DIELS, A. 482, 38).

$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -phenyl-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure  $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (H 683). *Darst.* Durch Kochen von 2-Methyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) mit wäbr. Aceton (HERBST, SHERMIN, *Org. Synth.* 19 [1939], 1; Coll. Vol. II [1943], 1; vgl. a. BERGMANN, STERN, A. 448, 27). — F: 193—194° (korr.) (BERGMANN, DELIS, A. 458, 82).

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure, Benzylidenhippursäure  $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (H 683). *Darst.* Durch Erhitzen einer ca. 1%igen wäbrigen Suspension von 2-Phenyl-4-benzyliden-

oxazolone-(5) mit 1,1 Mol Natriumhydroxyd auf dem Dampfbad bis zur Lösung (GILLESPIE, SNYDER, *Org. Synth.* 14 [1934], 82; *Coll. Vol. II* [1943], 491). — Schmilzt unter Zersetzung zwischen 224° und 236° (korr.) (G., S.). 1 Tl. löst sich in 5,4 Tln. heißem absol. Alkohol (WASER, *Helv.* 8, 121). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in absol. Alkohol unter geringem Überdruck bei Zimmertemperatur Benzoyl-dl-phenylalanin (W.). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Acetanhydrid und rotem Phosphor dl-Phenylalanin (HARRINGTON, MCCARTNEY, *Biochem. J.* 21, 854). Wird bei 1-stdg. Kochen mit Methanol oder Alkohol nicht verestert (BETZLECHE, MENGER, *H.* 172, 62).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Phenylbrenztraubensäure-oxim**  $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 684; E I 326). *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (WALKER, *Soc.* 125, 1625). Beim Kochen von  $\alpha$ -Mercapto-zimtsäure (S. 478) mit Hydroxylamin in Alkohol (GRÄNACHER, *Helv.* 5, 613, 617). — Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 173—174° (Zers.) (G.). — Liefert bei der Reduktion mit 2%igem Natriumamalgam in mit Milchsäure angesäuertem absol. Alkohol auf dem Wasserbad dl-Phenylalanin (G.). Beim Behandeln mit Formaldehyd und Salzsäure in der Kälte entsteht Phenylbrenztraubensäure (G.).

**Phenylbrenztraubensäure-thiosemicarbazon**  $C_{10}H_{11}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in 5-Oxo-3-thion-6-benzyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin über (BOUGAULT, DANIEL, *C. r.* 186, 151).

**$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester bzw.  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-methylester, Benzylidenpropionsäure-methylester**  $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) mit Methanol (BETZLECHE, MENGER, *H.* 172, 62). — Krystalle (aus Methanol). F: 140°.

**Phenylbrenztraubensäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -Oxy-zimtsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in 3 Formen, einer Ketonform und 2 diastereoisomeren Enolformen, deren Zuordnung noch nicht feststeht. Zur Konstitution und Konfiguration der 3 Formen vgl. GAULT, WEICK, *C. r.* 171, 396; *Bl.* [4] 81, 889, 890, 896, 893, 1025.

a) Ketonform, „ $\gamma$ “-Phenylbrenztraubensäureäthylester. Ist nach kryoskopischen Messungen in Benzol bimolekular, in Eisessig erst bei einer Konzentration von 1,4% monomolekular (GAULT, WEICK, *C. r.* 171, 396; *Bl.* [4] 81, 891). — *B.* Aus der flüssigen Enolform (S. 473) beim Behandeln mit 10%iger Kupferacetat-Lösung bei Zimmertemperatur (G., W., *Bl.* [4] 81, 887) oder in geringerer Menge neben 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2620) bei der Einw. von gesättigter Natriumacetat-Lösung bei 0° (G., W., *C. r.* 171, 395; *Bl.* [4] 81, 887). — Krystalle. F: 79° (G., W., *C. r.* 171, 395; *Bl.* [4] 81, 887). Löslich in Äther, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (G., W., *C. r.* 171, 395; *Bl.* [4] 81, 889). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Toluol bei 20°: G., W., *Bl.* [4] 81, 1024. — Bleibt bei längerem Aufbewahren (30 Tage) an der Luft unverändert (G., W., *C. r.* 171, 395; *Bl.* [4] 81, 889). Lagert sich bei langsamer Destillation unter vermindertem Druck oder bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad in die flüssige Enolform um (G., W., *C. r.* 170, 1394; 171, 396; *Bl.* [4] 81, 892, 896). Geht beim Schütteln der äther. Lösung mit gesättigter Sodälösung in die feste Enolform (s. u.) über (G., W., *C. r.* 171, 396; *Bl.* [4] 81, 894). — Wird beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff bei —15° sowie bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; bei Siedetemperatur entsteht 3-Brom-4.5-dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2620) (G., W., *C. r.* 171, 397; *Bl.* [4] 81, 1005). Kondensiert sich in gesättigter alkoholischer Salzsäure zu 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (G., W., *Bl.* [4] 81, 1006). Liefert beim Behandeln der äther. Lösung mit Ammoniak 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-amid, mit Diäthylamin das Diäthylammoniumsalz des 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylesters (G., W., *Bl.* [4] 81, 1015, 1016). Beim Schütteln der äther. Lösung mit 10%iger Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -oxo- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -benzyl-glutarsäure (Syst. Nr. 1459) (G., W., *Bl.* [4] 81, 1009). Gibt bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge in Äther  $\alpha$ -Benzoyloxy-zimtsäure-äthylester (S. 185) (G., W., *Bl.* [4] 81, 1008). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol keine Färbung und verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (G., W., *C. r.* 171, 395; *Bl.* [4] 81, 889). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 89° (G., W., *Bl.* [4] 81, 890).

b) Feste Enolform, „ $\alpha$ “-Phenylbrenztraubensäureäthylester (E I 326). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 890). — *B.* Aus der flüssigen Enolform beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in eine Lösung in siedendem Benzol (G., W., *C. r.* 171, 396; 178, 316; *Bl.* [4] 81, 895). Durch Schütteln einer äther. Lösung der Ketonform oder der flüssigen Enolform mit gesättigter Sodälösung

(G., W., C. r. 171, 396; Bl. [4] 81, 893, 894). Ein Gemisch aus gleichen Teilen der festen und flüssigen Enolform entsteht: Beim Erhitzen von Phenylcyanbrenztraubensäure-äthylester mit absol. Alkohol und 1 Mol Schwefelsäure (D: 1,85) im Rohr auf 140° (G., W., C. r. 170, 1392; Bl. [4] 81, 881). In analoger Weise aus 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin (G., W., C. r. 170, 1393; Bl. [4] 81, 882). Beim Kochen von phenylbrenztraubensäurem Natrium mit Alkohol und Schwefelsäure nach HEMMERLÉ (A. ch. [9] 7, 245; E I 326) (G., W., C. r. 170, 1394; Bl. [4] 81, 885). Ans 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° nach BOUGAULT (C. r. 162, 761; E I 326) (G., W., Bl. [4] 81, 884). Zur Trennung der beiden Enolformen kühlt man das Gemisch auf -15° ab und impft mit dem festen Enolester, worauf dieser auskristallisiert, während der flüssige Enolester aus der Mutterlauge durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten wird (G., W., C. r. 170, 1394; Bl. [4] 81, 886). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52°; Kp<sub>15</sub>: 150—155°; löslich in Äther, Benzol, Toluol und Eisessig, unlöslich in Wasser (G., W., Bl. [4] 81, 886, 888, 889, 891). Ist bei 0° in der flüssigen Enolform praktisch unlöslich (G., W., Bl. [4] 81, 896). — Bleibt bei schneller Destillation unter vermindertem Druck fast unverändert, geht aber bei wiederholter langsamer Destillation bei 13 mm vollständig in die flüssige Enolform über; diese Umwandlung erfolgt teilweise bei längerem Erwärmen unter Atmosphärendruck auf 150° (G., W., C. r. 170, 1394; 171, 396; Bl. [4] 81, 891, 892). Wird durch Natriumacetat oder Kupferacetat nicht umgelagert (G., W., Bl. [4] 81, 893). Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in Aceton unter Kühlung Benzaldehyd (G., W., Bl. [4] 81, 1002). Gibt beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Phenylbrombrenztraubensäure-äthylester (S. 476), in Schwefelkohlenstoff bei -15°  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenylmilchsäure-äthylester(?) (S. 476) (G., W., C. r. 171, 397; Bl. [4] 81, 994, 995). Beim Kochen mit Acetanhydrid bildet sich  $\alpha$ -Acetoxy-zimtsäure-äthylester (S. 185) (G., W., Bl. [4] 81, 1007). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung (G., W., Bl. [4] 81, 889). Verbindet sich mit Natriumdisulfid (BOUGAULT, C. r. 162 [1916], 761; HEMMERLÉ, A. ch. [9] 7 [1917], 246; G., W., Bl. [4] 81, 889). Gibt mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylhydrazon wie die Ketonform (G., W., Bl. [4] 81, 890).

c) Flüssige Enolform, „ $\beta$ “-Phenylbrenztraubensäureäthylester. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GAULT, WEICK, Bl. [4] 81, 890). — B. Aus der Ketonform (S. 472) bei langsamer Destillation unter vermindertem Druck oder bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (G., W., C. r. 171, 396; Bl. [4] 81, 892, 896). Bei wiederholter langsamer Destillation der festen Enolform unter 13 mm Druck (G., W., C. r. 170, 1394; 171, 396; Bl. [4] 81, 891). Über Bildnngen neben der festen Enolform s. oben bei dieser. — Gelbe bewegliche Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 152°; löslich in Äther, Benzol, Toluol und Eisessig, unlöslich in Wasser (G., W., Bl. [4] 81, 888, 889). Die feste Enolform ist bei 0° in der flüssigen Enolform praktisch unlöslich (G., W., Bl. [4] 81, 896). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Toluol bei 20°: G., W., Bl. [4] 81, 1024. — Geht beim Behandeln mit 10%iger wäbriger Kupferacetat-Lösung bei Zimmertemperatur in die Ketonform über; diese Umwandlung läßt sich in geringerem Umfange durch Einw. von gesättigter Natriumacetat-Lösung bei 0° bewirken, wobei als Hauptprodukt 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2620) entsteht (G., W., C. r. 171, 395; Bl. [4] 81, 887, 893, 1012). Lagert sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in eine Lösung in siedendem Benzol oder beim Schütteln einer Äther-Lösung mit gesättigter Sodaaugung in die feste Enolform um; bei Ausführung letzterer Reaktion ohne organisches Lösungsmittel wird dagegen 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester erhalten (G., W., C. r. 171, 396; 173, 316; Bl. [4] 81, 893, 895, 1013). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (G., W., Bl. [4] 81, 888). Oxydiert sich an der Luft nach einigen Tagen (G., W., C. r. 170, 1394; Bl. [4] 81, 889). Gibt beim Behandeln mit Permanganat in Wasser oder Aceton Benzaldehyd (G., W., Bl. [4] 81, 1001). Wird durch Jodwasserstoff in Äther bei -15° zu  $\beta$ -Phenylmilchsäure-äthylester reduziert (G., W., Bl. [4] 81, 999). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei -15°  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenylmilchsäure-äthylester(?) (S. 476), in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Eisessig bei Zimmertemperatur Phenylbrombrenztraubensäure-äthylester (S. 476) (G., W., C. r. 171, 397; Bl. [4] 81, 994, 995). Gibt beim Einleiten von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-amid (Syst. Nr. 2620); leitet man Ammoniak in die Äther-Lösung des flüssigen Enolesters bei -15° ein, so erhält man außerdem 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester, dessen Ammoniumsalz und eine nur bei -15° beständige, nicht näher beschriebene Verbindung (G., W., C. r. 173, 316; Bl. [4] 81, 1013, 1014). Liefert beim Behandeln mit 50%iger Kalilauge  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -oxo- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -benzyl-glutarsäure (Syst. Nr. 1459) (G., W., Bl. [4] 81, 1016). Kondensiert sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin zu  $\alpha,\alpha'$ -Dioxo- $\beta,\beta'$ -diphenylpimelinsäure-diäthylester(?) (Syst. Nr. 1360) (G., W., Bl. [4] 81, 1018). Beim Kochen mit Acetanhydrid bildet sich  $\alpha$ -Acetoxy-zimtsäure-äthylester (S. 185), bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge  $\alpha$ -Benzoyloxy-zimtsäure-äthylester (S. 185) (G., W., C. r. 173, 391; Bl. [4] 81, 1007, 1008). Liefert beim Behandeln mit Diäthylamin in Äther bei Zimmertemperatur das Diäthylammoniumsalz des 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-



äthylesters (Syst. Nr. 2620) (G., W., *C. r.* 178, 317; *Bl.* [4] 81, 1015). Reagiert mit 1 Mol  $\text{NH}\cdot\text{CO}$

o-Phenylendiamin unter Bildung von 2-Benzyl-chinoxalon-(3)  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  (Syst. Nr. 3572) und einer nicht näher untersuchten Substanz (G., W., *Bl.* [4] 81, 1017). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung (G., W., *C. r.* 170, 1393; *Bl.* [4] 81, 889). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (G., W., *C. r.* 170, 1393; *Bl.* [4] 81, 889). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylhydrazon wie die Ketonform (G., W., *Bl.* [4] 81, 890). — Das Phenylurethan schmilzt bei 128,5° (G., W., *Bl.* [4] 81, 1004).

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylamid bzw.  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-äthylamid  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Umsetzung von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) mit 1 Mol Äthylamin in siedendem Alkohol (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 821). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 187°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 190—200° 1-Äthyl-2-phenyl-4-benzyliden-imidazol-(5) (Syst. Nr. 3573).

Phenylbrenztraubensäure-diäthylamid  $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2H_5)_2$ . *B.* Neben wenig Dibenzylglykolsäure-diäthylamid beim Behandeln von Oxalsäure-äthylester-diäthylamid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther bei -15° (BARRÉ, *A. ch.* [10] 9, 243). — Bläßgelbe Flüssigkeit. *Kp.*: 155—157°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Semicarbazon des Phenylbrenztraubensäure-diäthylamids  $C_{14}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 211—212° bei schnellem Erhitzen (BARRÉ, *A. ch.* [10] 9, 245). Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser und Benzol.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-isopropylamid bzw.  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-isopropylamid  $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) und Isopropylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 823). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 159—160°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 160—200° 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) zurück.

N-[ $\alpha$ -Acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin bzw. N-[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-glycin  $C_{17}H_{19}O_4N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $C_6H_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 257). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 185—188° (Zers.).

N-[ $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin bzw. N-[ $\alpha$ -Benzamino-cinnamoyl]-glycin  $C_{16}H_{17}O_4N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $C_6H_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters (s. u.) mit verd. Natronlauge (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 252). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 165° (Gelbfärbung). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol N-[N-Benzoyl-dl-phenylalanyl]-glycin (Syst. Nr. 1905).

N-[ $\alpha$ -Acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin-äthylester bzw. N-[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-glycin-äthylester  $C_{18}H_{19}O_4N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-4-benzyliden-oxazol-(5) mit Glycinäthylester in verd. Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 257). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 155°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 175—180° 2-Methyl-4-benzyliden-imidazol-(5)-essigsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 3569).

N-[ $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin-äthylester bzw. N-[ $\alpha$ -Benzamino-cinnamoyl]-glycinäthylester  $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) mit Glycinäthylester in Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 251). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen unter 12 mm Druck auf 170—190° 2-Phenyl-4-benzyliden-imidazol-(5)-essigsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 3573) und wenig 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) (Syst. Nr. 4284). Reaktion mit Phosphorpentachlorid in Chloroform: G., M.

N-[ $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-di-alanin bzw. N-[ $\alpha$ -Benzamino-cinnamoyl]-di-alanin  $C_{18}H_{19}O_4N_4 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $C_6H_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen des Äthylesters (s. u.) mit verdünnter alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 261). — Amorph.

Äthylester  $C_{21}H_{21}O_4N_4 = C_6H_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazol-(5) mit dl-Alanin-äthylester in Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 261). — Blättchen (aus Toluol). *F.*: 116—117°.



**N-[ $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-dl-leucin bzw. N-[ $\alpha$ -Benzamino-cinnamoyl]-dl-leucin**  $C_{22}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2)_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2)_2$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen des Äthylesters (s. u.) mit verdünnter alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 260). — Amorph.

**Äthylester**  $C_{24}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2)_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) mit dl-Leucin-äthylester in Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 260). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 173°.

**N-[ $\alpha$ -Acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-dl-serin bzw. N-[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-dl-serin**  $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben O.N.-Bis-[ $\alpha$ -acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-dl-serin (s. u.) beim Schütteln einer Lösung von dl-Serin in 1n-Natronlauge mit 2-Methyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) in Aceton bei Zimmertemperatur (BERGMANN, MIRKELEY, *A.* 458, 59, 60). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 179° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Palladiumschwarz in Wasser bei 20°, nachfolgenden Kochen mit 1n-Salzsäure, Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure bei -10° und 12-stdg. Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit bei -10° bis -15° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak bei 20° inakt. 3,6-Dioxo-2-oxymethyl-5-benzyl-piperazin vom Schmelzpunkt 244—246° (Zers.) (Syst. Nr. 3636) und ein Gemisch von inakt. 3,6-Dioxo-2-oxymethyl-5-benzyl-piperazin vom Schmelzpunkt 233—235° (Syst. Nr. 3636) mit dl-Phenylalanin-amid.

**O.N.-Bis-[ $\alpha$ -acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-dl-serin bzw. O.N.-Bis-[ $\alpha$ -acetamino-cinnamoyl]-dl-serin**  $C_{20}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201—202° (korr.) (BERGMANN, MIRKELEY, *A.* 458, 60). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

**N-[ $\alpha$ -Acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-l(+)-glutaminsäure bzw. N-[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-l(+)-glutaminsäure**  $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln einer Lösung von l(+)-Glutaminsäure in 1n-Natronlauge mit 2-Methyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) in Aceton (BERGMANN, STERN, WITTE, *A.* 449, 285). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 170° (korr.) unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit.  $[\alpha]_D^{20} = -4,2^\circ$  (Pyridin;  $p = 9$ ). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Petroläther und Essigester. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig bei 60° N-[N-Acetyl-d(+)-phenylalanyl]-l(+)-glutaminsäure und N-[N-Acetyl-l(-)-phenylalanyl]-l(+)-glutaminsäure (Syst. Nr. 1905).

**N $\alpha$ -[ $\alpha$ -Acetimino- $\beta$ -phenyl-propionyl]-l(+)-arginin bzw. N $\alpha$ -[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-l(+)-arginin**  $C_{17}H_{22}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Umsetzung von l(+)-Arginin mit 2-Methyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) in wäbr. Aceton (BERGMANN, KÖSTER, *H.* 167, 98). — Hygroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 192—193° (korr.; Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = -18,0^\circ$  (Wasser;  $p = 9$ ). Leicht löslich in Methanol, heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton und Essigester; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in wäbr. Lösung N $\alpha$ -[N-Acetyl-dl-phenylalanyl]-l(+)-arginin (Syst. Nr. 1905).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril, Oxim des Phenylbrenztraubensäure-nitrils**  $C_9H_9ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN) : N \cdot OH$ . *B.* Bei der Umsetzung von Benzylcyanessigsäure-äthylester mit Isoamylnitrit und Kaliumäthylat in absol. Äther bei 0° (WALKER, *Soc.* 125, 1625). — Rotes unbeständiges Öl. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab. Gibt bei der Verseifung mit siedender 15%iger alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure. — Kaliumsalz. Krystallinisch. Hygroskopisch. — Silbersalz  $AgC_9H_7ON_2$ . Amorph. Färbt sich am Licht dunkel.

**2-Chlor-phenylbrenztraubensäure**  $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-2,4-dioxo-5-[2-chlor-benzyliden]-oxazolidin mit Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* 34 [1922], 189; *C.* 1923 III, 1082). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 152—152,5° bei schnellem Erhitzen. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 141°.

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . F: 167,5° (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* 34 [1922], 189; *C.* 1923 III, 1082).

**3-Chlor-phenylbrenztraubensäure**  $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (E I 326). *B.* Durch Oxydation von 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-5-[3-chlor-benzyliden]-oxazolidin mit Salpetersäure

und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* **34** [1922], 189; *C. 1923* III, 1082). — Prismen (aus Benzol + Petroläther).

Semicarbazon  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . F: 176° (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* **34** [1922], 189; *C. 1923* III, 1082).

4-Chlor-phenylbrenztraubensäure  $C_6H_4O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (E I 326). *B.* Analog 3-Chlor-phenylbrenztraubensäure (S. 475) (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* **34** [1922], 189; *C. 1923* III, 1082). — Blättchen (aus Wasser). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 164°.

Semicarbazon  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . F: 184° (SÖDERQUIST, *Svensk kem. Tidskr.* **34** [1922], 189; *C. 1923* III, 1082).

Phenylbrombrenztraubensäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus den beiden Enolformen des Phenylbrenztraubensäureäthylesters (S. 472, 473) durch Einw. von 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (GAULT, WEICK, *C. r.* **171**, 397; *Bl.* [4] **31**, 994, 995). Bei der Zersetzung von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-milchsäure-äthylester (?) (s. u.) an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur (GAULT, WEICK, *C. r.* **171**, 397; *Bl.* [4] **31**, 996). —  $K_{P_{20}}$ : 182—184,5°. — Bleibt bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid unverändert. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 106—108° (Zers.).

$\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester,  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-milchsäure-äthylester, Phenylbrenztraubensäure-äthylester-dibromid  $C_{11}H_{11}O_2Br_2 = C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). *B.* Beim Behandeln der beiden Enolformen des Phenylbrenztraubensäureäthylesters mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei -15° (GAULT, WEICK, *C. r.* **171**, 397; *Bl.* [4] **31**, 995). — Krystalle. F: 55—60° (im geschlossenen Rohr). Unlöslich in Petroläther. — Ist beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß beständig, zersetzt sich aber an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Phenylbrombrenztraubensäure-äthylester (s. o.). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Liefert kein Phenylhydrazon.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure  $C_6H_4O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 684). *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure (WISLICENUS, THOMA, *A.* **486**, 49). — Bei der Darstellung aus Oxalsäurediäthylester und 2-Nitro-toluol (vgl. H 684) erzielt man bessere Resultate, wenn man 2-Nitro-toluol zu einer stark gekühlten Lösung von Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Äther fügt und das Reaktionsgemisch 18 Stdn. kocht (KERMACK, SLATER, *Soc.* **1928**, 33, 37; vgl. s. W., *Th.*, *A.* **486**, 42). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (K., SL.). — Zersetzt sich bei 140° (K., SL.). Das bei der Einw. von Chloralkal isolierte Produkt (von REISSERT, *B.* **30**, 1044 als Verbindung  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  beschrieben; vgl. H 685) wurde als 2,2'-Dinitro-desoxybenzoin  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  erkannt (RUGGLI, DINGER, *Helv.* **22** [1939], 908). Liefert beim Erwärmen mit Eisen(II)-sulfat und verd. Ammoniak Indol-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3254) (K., PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1626). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 153,5° (Zers.) (K., SL.).

Methylester  $C_{10}H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw. desmotope Form. *B.* Durch Umsetzung von 2-Nitro-toluol mit Oxalsäuredimethylester in Gegenwart von Kaliummethyllat-Lösung in Äther und Behandlung des entstandenen Kaliumsalzes mit äther. Salzsäure oder 10%iger äther. Schwefelsäure bei -17° bis -20° (WISLICENUS, THOMA, *A.* **486**, 50). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 92—93,5°. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. — Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Wasser 2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-methylester und eine gelbe, kristallisierte Verbindung, die unscharf bei 149° schmilzt.

Äthylester  $C_{11}H_{11}O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotope Form. Der Enolgehalt einer 2%igen alkoholischen Gleichgewichtslösung beträgt bei Zimmertemperatur ca. 20% (WISLICENUS, THOMA, *A.* **486**, 43).

a) Ketonform. *B.* Durch Umsetzung von 2-Nitro-toluol mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther und Behandlung des entstandenen Kaliumsalzes mit konz. Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoff in Äther unter Kühlung (WISLICENUS, THOMA, *A.* **486**, 42, 43, 45). Durch Veresterung von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit Äthylalkohol (W., *Th.*, *A.* **486**, 49). Aus der Enolform beim Aufbewahren, Behandeln mit Pyridin oder Eindampfen der äther. Lösung unter gewöhnlichem Druck (W., *Th.*, *A.* **486**, 43). — Farblose Prismen. F: 46—47°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin (W., *Th.*). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure bei Gegenwart von Kobaltnitrat oder Nickelnitrat, zuerst bei 10—15°, dann bei 60—70°, Indol-carbonsäure-(2)-äthylester (MAUREE, MOSER, *H.* **161**, 135). Bei der Einw. von überschüssigem Kaliumnitrat in Eisessig erhält man  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -oximino- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 587) (W., *Th.*). Reagiert mit Natriumdisulfid unter Bildung einer in Nadeln kristallisierenden, in Wasser leicht löslichen Disulfidverbindung (W., *Th.*). Gibt bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin 4,5-Dioxo-2-phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-

tetrahydrofuran (Syst. Nr. 2483) (W., TH.). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol unter Kühlung entsteht eine hellgelbe, kristallisierte Verbindung  $C_{17}H_{15}O_2N_3$ , die sich bei ca.  $100^\circ$  zersetzt, in Alkalilauge leicht löslich ist und mit konz. Schwefelsäure eine allmählich violett werdende Lösung gibt (W., TH.). — Reagiert in frisch bereiteter alkoholischer Lösung nicht mit Eisenchlorid; beim Stehenlassen tritt allmählich Grünfärbung auf (W., TH.). Reagiert nicht mit Kupferacetat-Lösung (W., TH.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei  $103,5^\circ$  (W., TH.).

b) Enolform. *B.* Bildung des Kaliumsalzes s. bei der Ketonform; die freie Enolform erhält man beim Schütteln des Kaliumsalzes mit der Hälfte der berechneten Menge äther. Salzsäure oder 10%iger ätherischer Schwefelsäure bei  $-17^\circ$  bis  $-20^\circ$ , Hinzufügen von Petroläther und Eindampfen im Vakuum; zur Reinigung behandelt man mit warmem Ligroin (WISLICIENUS, THOMA, A. 436, 43, 46). — Gelbe Krystalle. F:  $70-71^\circ$  (W., TH.). — Geht beim Aufbewahren, beim Behandeln mit Pyridin oder Eindampfen der äther. Lösung unter gewöhnlichem Druck in die Ketonform über (W., TH.). Liefert bei der Einw. von ca. 1 Mol Brom in Alkohol unter Kühlung oder beim Versetzen einer mit Kältemischung gekühlten ätherischen Bromlösung mit überschüssigem Kaliumsalz [2-Nitro-phenyl]-brombrenztraubensäure-äthylester (W., TH.). Beim Behandeln mit Natriumdisulfid entsteht dieselbe Disulfidverbindung wie aus der Ketonform (W., TH.). Gibt beim Kochen des Kaliumsalzes mit Methyljodid in Aceton 2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester, Methyl-[2-nitro-phenyl]-brenztraubensäure-äthylester (isoliert als Phenylhydrazon) und wahrscheinlich Dimethyl-[2-nitro-phenyl]-brenztraubensäure-äthylester (isoliert als Phenylhydrazon) (W., TH.; vgl. KERMAK, PERKIN, ROBINSON, Soc. 119, 1609, 1634); reagiert analog mit Äthyljodid (W., TH.). Schüttelt man das Kaliumsalz mit Dimethylsulfat in absol. Äther, so bildet sich 2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester; behandelt man mit Dimethylsulfat in wäbr. Lösung und zerstört überschüssiges Dimethylsulfat mit verd. Ammoniak, so erhält man eine in gelben Blättchen kristallisierende, zwischen  $130^\circ$  und  $136^\circ$  schmelzende Verbindung, die beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Verestern mit Methanol 2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-methylester liefert (W., TH.; vgl. BLAICKIE, PERKIN, Soc. 125, 332). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol sofort eine tief dunkelgrüne Färbung (W., TH.). Mit Kupferacetat-Lösung tritt Grünfärbung auf (W., TH.). — Liefert dasselbe Phenylhydrazon wie die Ketonform (W., TH.). — Kaliumsalz  $KC_{11}H_{10}O_2N$ . Dunkelrote Krystalle (aus Aceton). Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (W., TH.). Die wäbr. Lösung entfärbt sich beim Aufbewahren (W., TH.).

Oxim des Äthylesters  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $121-122^\circ$  (WISLICIENUS, THOMA, A. 436, 47).

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-amid  $C_9H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester in Äther + wenig Wasser (WISLICIENUS, THOMA, A. 436, 43, 48). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F:  $165-166^\circ$ . Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Wasser und in Disulfid-Lösung. — Zersetzt sich in Eisessig.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 685). *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (WISLICIENUS, SCHULTZ, A. 436, 58). — Pyridinsalz  $C_9H_7O_2N + C_5H_5N$ . Gelblichgrüne Nadeln (aus Pyridin). F:  $150^\circ$ . In Sodälösung mit roter Farbe löslich.

$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure bzw. 4-Nitro- $\alpha$ -acetamino-zimtsäure  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von 2-Methyl-4-[4-nitro-benzyliden]-oxazolone-(5) in verd. Natronlauge (DAKIN, J. biol. Chem. 82, 446). — Krystalle (aus verd. Methanol). F:  $234-235^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-methylester  $C_{10}H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-toluol mit Oxalsäuredimethylester und Kaliummethylatlösung in Äther (WISLICIENUS, SCHULTZ, A. 436, 61). — Gelbe Krystalle (aus Methanol + Aceton). F:  $149^\circ$ . Schwer löslich in Äther. — Einw. von Brom in Chloroform: W., SCH. — Kaliumsalz. Rotviolette Nadeln (aus Methanol + Aceton).

Oxim des Methylesters  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gelbliche Stäbchen (aus Benzol). F:  $172-173^\circ$  (WISLICIENUS, SCHULTZ, A. 436, 62). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Ist nach der Bromtitration reine Enolform (WISLICIENUS, SCHULTZ, A. 436, 56). — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Nitro-toluol mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther unter Kühlung (W., SCH., A. 436, 55, 57). — Gelbe Prismen (aus Äther). F:  $106^\circ$ . Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in Alkalien ist rot. — Färbt sich am Licht langsam dunkel. Liefert beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propionsäure.

Gibt beim Kochen mit 3,4-Diamino-toluol in Eisessig 3-Oxo-7-methyl-2-[4-nitro-benzyl]-3,4-dihydro-chinoxalin (Syst. Nr. 3572). Beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol auf 150—160° entsteht 2-Oxo-3-[4-nitro-benzyl]-[1,4-benzoxazin] (Syst. Nr. 4283). — Gibt mit Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine bräunlichgrüne, in konz. Lösung eine fast schwarze Färbung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 113°. — Kaliumsalz. Rote Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Die wäbr. Lösung entfärbt sich beim Aufwahren.

[2-Nitro-phenyl]-brombrenztraubensäure-äthylester  $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Enolform des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters bei Einw. von ca. 1 Mol Brom in Alkohol unter Kühlung sowie aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters und wenig Brom unter Kühlung mit Kältemischung in Äther (WISLICENUS, THOMA, A. 486, 43, 47). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). Schmilzt zwischen 76° und 82°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton. — Regeneriert beim Behandeln mit Natriumdisulfid-Lösung 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester. Liefert bei der Einw. von wäbriger oder alkoholischer Alkalilauge neben braunem Öl eine in Nadeln kristallisierende Verbindung  $C_{16}H_{14}O_6N_2Br$  vom Schmelzpunkt 121—122°.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-nitro- $\alpha$ -methoxy-hydrozimtsäure-äthylester  $C_{13}H_{12}O_6N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 2-Nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung (WISLICENUS, THOMA, A. 486, 51). — Prismen (aus Ligroin). F: ca. 98°; der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Alkohol  $\beta$ -Brom-2-nitro- $\alpha$ -methoxy-zimtsäure-äthylester.

$\alpha$ -Thlon- $\beta$ -phenyl-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Mercapto-zimtsäure  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$  (H 685; E I 326). B. Aus 5-Benzyliden-rhodanin

$OC-NH$   
 $C_6H_5 \cdot CH : \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot CS$  durch Erwärmen mit 20%igem Barytwasser (vgl. H 685) oder 10—15%iger Natronlauge (GRÄNACHER, *Helv.* 5, 611, 616). — Gelbliche Blättchen (aus Xylol oder angesäuertem verdünntem Alkohol). F: 129° (G.). — Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Zink in wenig konz. Salzsäure Hydrozimtsäure (G.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser entsteht  $\alpha$ -Mercapto-hydrozimtsäure (FISCHER, BRIEGER, B. 47 [1914], 2477; G.). Beim Erwärmen mit konz. Ammoniak bildet sich Phenylbrenztraubensäure (G.). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol Phenylbrenztraubensäure-oxim (G.).

$\alpha$ -Thlon- $\beta$ -[2-chlor-phenyl]-propionsäure bzw. 2-Chlor- $\alpha$ -mercapto-zimtsäure  $C_6H_4ClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von

3-Phenyl-5-[2-chlor-benzyliden]-rhodanin  $C_6H_4Cl \cdot CH : \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot CS$  mit 10%igem Barytwasser (ANDREASCH, M. 49, 132). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Gibt beim Versetzen mit wenig Eisenchlorid-Lösung und dann mit Ammoniak bis zur alkal. Reaktion eine smaragdgrüne Färbung.

$\alpha$ -Thlon- $\beta$ -[4-chlor-phenyl]-propionsäure bzw. 4-Chlor- $\alpha$ -mercapto-zimtsäure  $C_6H_4ClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_4Cl \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (GENDELMAN, M. 48, 539). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol. Gibt beim Versetzen mit wenig Eisenchlorid-Lösung und dann mit Ammoniak bis zur alkal. Reaktion eine grüne Färbung.

3.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, Phenyl-formyl-essigsäure bzw.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure, Phenyl-oxymethylen-essigsäure  $C_6H_5O_2 = OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $HO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester, Formylphenylessigester bzw. Oxymethylen-phenyl-essigsäure-äthylester  $C_{11}H_{12}O_3 = OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $HO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 687; E I 328). Zur Konstitution der verschiedenen Formen vgl. MORTON, ROGERS, *Soc.* 1926, 717.

a)  $\alpha$ -Form (H 687; E I 328). Nach KAUFMANN, RICHTER (B. 58, 220) beträgt der Enolgehalt eines von  $\gamma$ -Form freien frisch bereiteten Präparats der  $\alpha$ -Form 90%, sinkt jedoch rasch auf ca. 75% ab. Gleichgewichtslösungen in Hexan enthalten 98%  $\alpha$ -Form; über Gleichgewichtslösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff vgl. K., R. — B. Neben anderen Verbindungen beim Schütteln von in Äther suspendiertem Kalium-phenylessigester mit Kohlenoxyd (SCHIBLER, SCHMIDT, B. 58, 1190, 1193). Bei der Umsetzung von Phenylessigsäure-diphenylamid mit Ameisensäure-äthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung oder von metallischem Natrium in Äther (WISLICENUS, ERBE, A. 421, 157, 158). Über die Geschwindigkeit der Bildung aus der  $\gamma$ -Form in Hexan, Chloroform und Schwefelkohlenstoff vgl. K., R. —  $Kp_{15}$ : 136° (KAUFMANN, RICHTER, B. 58, 220);  $Kp_{10}$ : 127° (MORTON, ROGERS, *Soc.* 1926, 717).

Die Natriumverbindung liefert bei der Umsetzung mit Methyljodid in siedendem Alkohol  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure-äthylester und wenig Methoxymethylen-phenylessigsäure-äthylester (S. 187), in Alkohol im Rohr bei 120° nur  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure-äthylester (WISLICENUS, v. SCHÖTTER, A. 424, 219). Beim Behandeln von Formylphenylessigester mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge entsteht bei Kühlung mit Eiswasser vorwiegend Methoxymethylen-phenylessigsäure-äthylester und wenig  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure-äthylester, bei intensiverer Kühlung auf ca. 0° ausschließlich die erstgenannte Verbindung (W., v. SCHR.). Bei der Methylierung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in siedendem Benzol werden beide Ester in etwa gleicher Menge gebildet (W., v. SCHR.). Fügt man zu einer erwärmten Mischung von Formylphenylessigester und Dimethylsulfat allmählich ca. 30%ige Kalilauge, so erhält man Ameisensäure und  $\alpha$ -Phenyl-propionsäure-äthylester (W., v. SCHR.). Die Natriumverbindung liefert bei der Umsetzung mit Benzylchlorid in siedendem Alkohol nur  $\alpha$ , $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure (W., v. SCHR.). Formylphenylessigester gibt beim Erhitzen mit Phloroglucin in Gegenwart von Phosphorpentoxid in Xylol auf 160° eine in blaßgelben Prismen vom Schmelzpunkt 308—310° (Zers.) kristallisierende Verbindung, deren Acetat bei 255—256° schmilzt (BAKER, Soc. 1927, 2898). Bei kurzem Erhitzen der Natriumverbindung mit Bromessigsäure-äthylester in Alkohol entsteht  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-bernsteinsäure-diäthylester (W., v. SCHR.). Formylphenylessigester reagiert mit Natriumcyanessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol unter Bildung von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester (INGOLD, PERREN, THORPE, Soc. 121, 1782). Die Natriumverbindung liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäure-äthylester in Äther Carbäthoxyoxymethylen-phenylessigsäure-äthylester (W., v. SCHR.). Formylphenylessigester kondensiert sich mit Phenylhydroxylamin beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Aufbewahren in Eisessig zu 2,4-Diphenyl-isoxazolone (5) (Syst. Nr. 4279) (RUPE, GRÜNHOLZ, Helv. 6, 104). — Kaliumsalz. Farblose Krystalle (W., ERBE, A. 421, 158). — Kupfer(II)-salz  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ . Grüne Nadeln (aus Alkohol) (SCHEIBLER, SCHMIDT, B. 58, 1194, 1195).

b)  $\gamma$ -Form (H 689; E I 329). Unlöslich in Hexan (KAUFMANN, RICHTER, B. 58, 220). — Die Umwandlung in die  $\alpha$ -Form in Hexan wird durch Erwärmen auf 60° im geschlossenen Gefäß beschleunigt; Geschwindigkeit der Umwandlung in die  $\alpha$ -Form in Schwefelkohlenstoff und Chloroform bei 20°: K., R. In Tetrachlorkohlenstoff ist die Rhodan-Anlagerung nach ca. 1 Stde. quantitativ (K., WOLFF, B. 57, 936); in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff wird Rhodan auch im Dunkeln angelagert (K., B. 59, 1391).

Phenyl-formyl-essigsäure-nitril,  $\alpha$ -Formyl-benzylcyanid bzw. Oxymethylen-phenylacetonnitril,  $\alpha$ -Oxymethylen-benzylcyanid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} = \text{OHC}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$  bzw.  $\text{HO}\cdot\text{HC}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN}$  (H 689; E I 329). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol bei 65° bis 70° Oxymethylen-phenylacetaldimid (E II 7, 614) (RUPE, KNUP, Helv. 10, 302; R., HUBER, Helv. 10, 846).

E I 329, Z. 2 v. u. statt „7-Oxy-3-phenyl-cumarin“ lies „7-Oxy-3-phenyl-cumarin-imid“.

4. 2-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 690; E I 330). B. Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1) mit p-Toluolsulfchlorid in Gegenwart von Natronlauge und längeren Eindampfen der Reaktionslösung (DAVIES, POOLE, Soc. 1927, 2661, 2662). — Prismen (aus Benzol) von süßem Geschmack. F: 114° bis 115° (D., P.), 112° (RULE, SMITH, Soc. 1926, 556). — Das Natriumsalz reagiert mit Quecksilber(II)-oxyd in Wasser bei Zimmertemperatur unter Bildung eines in Wasser löslichen mercurierten Natriumsalzes, das sich bei 208—210° dunkel färbt und bei 260° unter Aufblähen verkohlt (ALBERT, D.R.P. 482926; Frdl. 16, 2577). Acetophenon-carbonsäure-(2) liefert beim Erwärmen mit einer Lösung von Isatin in überschüssiger 33%iger Kalilauge 2-[2-Carboxyphenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3297) (NEUMANN & Co., ZELTNER, D.R.P. 373285; C. 1928 IV, 664; Frdl. 14, 524). — 4-Nitro-phenylhydrazon. F: 211° (D., P.).

H 691, Z. 18 v. o. statt „Salzsäure“ lies „Natronlauge“.

Oxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (DAVIES, POOLE, Soc. 1927, 2662).

Acetophenon-carbonsäure-(2)-1-menthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . B. Durch Veresterung von Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 1-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (RULE, SMITH, Soc. 1926, 556). — Krystalle (aus Petroläther). F: 92°.  $D_4^{20}$ : 0,9898.  $[\alpha]_D^{20}$ : —86,6°;  $[\alpha]_{578,0}^{20}$ : —91,0°;  $[\alpha]_{589,0}^{20}$ : —105,0° (unverdünnt).  $[\alpha]_D^{20}$ : —94,2° (Benzol; c = 5);  $[\alpha]_{578,0}^{20}$ : —83,9° (Aceton; c = 5);  $[\alpha]_{589,0}^{20}$ : —88,5° (Alkohol; c = 2). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol bei 20° und in Aceton bei 18,8°: R., S. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln.

5.  $\alpha$ -Oxo-m-tolylessigsäure, m-Tolylameisensäure, m-Tolylglyoxylsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen des Äthylesters (S. 480) mit konz. Salzsäure (POSNER, HEUMANN, B. 56, 1624). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 80—82°.

$Kp_{12-13}$ : 146—150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wa — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck m-Toluylsäure und m-Toluyaldehyd. — Die Lösung in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs tiefrote, dann bläuliche Färbung und auf Zusatz von Wasser eine rot gefärbte Benzolschicht. — Phenylhydrazon. F: 158°.

**Methylester**  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von 1-Nitroso-2-oxo-7.7'-dimethyl-2.2'-dihydro-indigo (?) in viel Methanol (POSNER, HEUMANN, B. 56, 1627). —  $Kp_{755}$ : 245—250° (Zers.);  $Kp_{13}$ : 137—138°.

**Äthylester**  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 1— $\frac{1}{4}$ -stdg. Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von 7.7'-Dimethyl-indigo in Alkohol unter zeitweiliger Kühlung (POSNER, HEUMANN, B. 56, 1623, 1624). Neben anderen Produkten bei 48-stdg. Aufbewahren von ätherfeuchtem 1.1'-Dinitroso-2.2'-dioxy-7.7'-dimethyl-2.2'-dihydro-indigo (?) in Alkohol (P., H., B. 56, 1622, 1625, 1626). — Hellgelbes Öl von schwach fruchtartigem Geruch.  $Kp_{700}$ : 250—255° (Zers.);  $Kp_{13}$ : 141—142°. Löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig.

6. **4-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(4)**  $C_8H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 694; E I 330). B. Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von p-Cymol in verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode bei 90° (FICHTER, MEYER, Helv. 8, 285). — F: 210° (PFEIFFER, KOLLBACH, HAAOK, A. 460, 147). — Mercurierung durch Quecksilberacetat bei 130—140°: ALBERT, D.R.P. 482926; *Frdl.* 16, 2577.

7. **4-[ $\beta$ -Oxo-äthyl]-benzoesäure, 4-Carboxy-phenylacetaldehyd**  $C_8H_6O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**4-[ $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -oxo-äthyl]-benzoesäure, 4-Carboxy-phenyldichloracetaldehyd**  $C_8H_4O_3Cl_2 = OHC \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd mit Chloral auf dem Wasserbad (GELISSEN, D.R.P. 480362; C. 1929 II, 2831; *Frdl.* 16, 373). — Krystalle (aus Alkohol).

8.  **$\alpha$ -Oxo-p-tolyllessigsäure, p-Tolylamelsensäure, p-Tolylglyoxylsäure**  $C_8H_6O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 695; E I 330). B. Beim Kochen von 1.3-Diphenyl-5-p-tolyl-penten-(2)-dion-(1.5) mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge (DILTHEY, J. pr. [2] 101, 103). — Krystalle (aus Wasser). F: 97°.

**p-Tolylglyoxylsäure-nitril-oxim, Oximino-p-tolyllessigsäure-nitril, Isonitroso-p-tolyl-acetonitril**  $C_8H_6ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -p-Tolylglyoxim-O.O-diacetat (E II 7, 615) mit 20%iger Natronlauge (AVOGADRO, G. 58, 701). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf p-Tolylacetonitril in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (A., G. 58, 704). Bei der Einw. von eiskaltem Bromwasser auf eine Lösung von  $\beta$ -p-Tolylaminoglyoxim (S. 481) in verd. Schwefelsäure (PONZIO, G. 61 [1931], 718; vgl. VIANELLO, G. 58, 326). Aus 3-p-Tolyl-furazan (Syst. Nr. 4492) beim Behandeln mit siedendem Wasser oder mit Alkalilauge (A., G. 58, 703). Bei der Reduktion von höherschmelzendem p-Tolyl-furoxan (Syst. Nr. 4492) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (A., G. 58, 827). — Blättchen (aus Wasser). F: 117°; fast unlöslich in kaltem Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (A., G. 58, 704).

**Benzoyloximino-p-tolylacetonitril**  $C_{16}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von Oximino-p-tolyllessigsäure-nitril mit Benzoylchlorid und Natronlauge (AVOGADRO, G. 58, 704, 827). Aus  $\alpha$ -p-Tolylglyoxim (E II 7, 614) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (A., G. 58, 701). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°; schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol (A., G. 58, 702, 827). — Liefert beim Behandeln mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge Oximino-p-tolyllessigsäure-nitril (A., G. 58, 704).

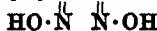
**Oximino-p-tolyllessigsäure-nitriloxyd**  $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C:N:O$ . Wird auf Grund der Ausführungen in H 27, 562 als höherschmelzendes p-Tolylfuroxan (Syst. Nr. 4492) abgehandelt.

**p-Tolylformhydroxamsäure**  $C_8H_6O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH):N \cdot OH$ . B. Beim Behandeln von p-Tolylglyoxal mit Benzolsulfhydroxamsäure in wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge unter Kühlung (GASTALDI, G. 54, 590; BALARDO, G. 56, 569). — Nadeln (aus Benzol). F: 112° (Zers.) (G.; B.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Äther und Alkohol, schwer löslich in warmem Benzol (G.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 164° (Zers.) (G., PRINCIVALLI, G. 56, 564). —  $NaC_8H_6O_2N$ . Prismen. Verpufft beim Erhitzen (G.).

**$\alpha$ -Form des Oxims der p-Tolylformhydroxamsäure,  $\alpha$ -p-Tolylglyoxim**  $C_8H_6O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot OH$  bzw. desmotrope Formen. Wurde von AVOGADRO (G. 58, 195) und PONZIO (G. 59, 815) als p-Tolylmethazonsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH:NO_2H$  auf-

gefaßt; zur Konstitution vgl. die Angaben bei  $\alpha$ -Phenylxyglyoxim, S. 458. Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1060. — *B.* Neben etwas  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim beim Behandeln von p-Toluyloxyglyoxim mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (GASTALDI, *G.* 54, 591; BALARDO, *G.* 56, 570) oder von p-Toluyloxyglyoxim mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (PONZIO, *G.* 59, 815). — Nadeln (aus Wasser oder Äther), Blättchen (aus Wasser, Äther oder Aceton + Chloroform). F: 186° (Zers.) (G.; B.), 176—177° (Zers.) (A.), 175—176° (Zers.) (P.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Äther und Benzol (G.; vgl. a. A.). — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure (P.) oder Erwärmen mit Nickelacetat in verd. Essigsäure (G.; B.) in  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim (s. u.) über. Liefert beim Schmelzen p-Tolunitril und 5-Oxy-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548) (A.). Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme (G.). Beim Erwärmen mit 20%iger Natronlauge auf dem Wasserbad bildet sich 3-Oxy-5-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548) (P.). Gibt beim Acetylieren ein bei 107—108° (B.), 107—109° (P.) schmelzendes Triacetylderivat (s. u.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Kupferacetat einen olivgrünen, in verd. Essigsäure unlöslichen Niederschlag, mit Nickelacetat einen gelblichen, in verd. Essigsäure löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung (G.; vgl. a. A.).

$\beta$ -Form des Oxims der p-Toluyloxyglyoximsäure,  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N \cdot OH$  bzw. desmotrope Formen. Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER,



W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1060. — *B.* Aus  $\alpha$ -p-Tolyloxyglyoxim beim Behandeln mit konz. Salzsäure (PONZIO, *G.* 59, 815) oder Erwärmen mit Nickelacetat in verd. Essigsäure (GASTALDI, *G.* 54, 592; BALARDO, *G.* 56, 570). Beim Erwärmen von p-Tolyloxyglyoxim (s. u.) mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf 40—50° (P., *G.* 55, 322). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser), Blättchen (aus Äther). F: 183° (Zers.) (G.; B.), 186° (Zers.) (P., *G.* 55, 322; 59, 815). Sehr schwer löslich in heißem Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol (G.; vgl. a. P., *G.* 55, 322). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme (G.). Liefert beim Acetylieren ein Triacetylderivat vom Schmelzpunkt 122—123° (s. u.) (B.; P., *G.* 57, 120). — Gibt in wäßr. Lösung mit Kupferacetat einen olivgrünen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine violette Färbung (G.; vgl. a. P., *G.* 55, 322). — Nickelsalz. Dunkelrote Krystalle (G.).

Triacetat des  $\alpha$ -p-Tolyloxyglyoxims  $C_{15}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C \equiv N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -p-Tolyloxyglyoxim beim Behandeln mit Acetanhydrid (PONZIO, *G.* 59, 815) oder Acetanhydrid und Natriumacetat (BALARDO, *G.* 56, 571). — Prismen (aus Alkohol). F: 107—108° (B.), 107—109° (P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (B.). — Liefert beim Behandeln mit 15%iger Natronlauge 5-Oxy-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N$  (Syst. Nr. 4548), 4-Oxy-3-p-tolyl-furazan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N \cdot O \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \cdot OH$  (Syst. Nr. 4548) und  $\alpha$ -p-Tolyloxyglyoxim (B.).

Triacetat des  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxims  $C_{15}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C \equiv N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim mit Acetanhydrid (PONZIO, *G.* 57, 120) oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BALARDO, *G.* 56, 572). — Prismen (aus Alkohol). F: 122—123° (B.; P.). — Liefert beim Behandeln mit 15%iger Natronlauge p-Tolunitril,  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim und etwas 5-Oxy-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548) (B.).

p-Toluyloxyglyoximsäurechlorid,  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-4-methyl-acetophenon, Chlorisonitrosomethyl-p-tolyl-keton  $C_9H_9O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CCl \cdot N \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-acetophenon-Dampf mit gasförmigem Nitrosylchlorid (RHEINOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* 444, 128). — Nadeln (aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Liefert beim Kochen mit 2n-Natronlauge p-Toluylsäure.

2-Chlor-1.2-dioximino-1-p-tolyl-äthan,  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha$ -p-tolyl-glyoxim, p-Tolylchlorglyoxim  $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv N \cdot OH \cdot CCl \cdot N \cdot OH$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von  $\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim (E II 7, 615) in Chloroform (PONZIO, PEROLLO, *G.* 55, 695). — Prismen (aus Äther). F: 201° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Äther, fast unlöslich in heißem Chloroform, Ligroin und Benzol. — Beim Behandeln einer äther. Lösung mit 6n-Ammoniak entsteht  $\beta$ -p-Tolylaminoglyoxim (S. 482) (PON., *G.* 61 [1931], 716). Gibt beim Erwärmen mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf 40—50°



$\beta$ -p-Tolyloxyglyoxim (S. 481) (PON., G. 55, 322). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-6-oxo-3-p-tolyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{N} (C_6H_5) \end{array} \text{CO}$  (Syst. Nr. 4118) (PON., PER.). —  $Ni(C_6H_5O_2N_2Cl)_4$ . Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 180°. Schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Diacetat des p-Tolylochloglyoxims  $C_{15}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot Cl : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus p-Tolylochloglyoxim und Acetanhydrid (PONZIO, PEROLIO, G. 55, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in Äther 1-Phenyl-6-oxo-3-p-tolyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4118).

$\alpha$ -Form des 1.2-Dioximino-2-amino-1-p-tolyl-äthans,  $\alpha$ -p-Tolyaminoglyoxim  $C_9H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  bzw. desmotrope Form. Zur Konfiguration vgl. AVOGADRO, G. 58,

825; J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1061; vgl. a. PONZIO, G. 61 [1931], 715, 719; 62 [1932], 854. — B. Beim Behandeln einer äther. Lösung von höherschmelzendem p-Tolylfuroxan (Syst. Nr. 4492) mit 6n-Ammoniak (AVOGADRO, G. 58, 828). — Blättchen (aus Aceton + Chloroform). F: 173—174° (A.). Löslich in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, kaltem Chloroform, Benzol, Toluol und Wasser (A.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser in verd. Schwefelsäure unter Kühlung Amino-p-tolyl-furoxan (F: 178°) (Syst. Nr. 4548) (VIANELLO, G. 58, 328). Geht beim Kochen mit verd. Essigsäure in  $\beta$ -p-Tolyaminoglyoxim über (A.). Gibt mit Nickelaacetat in verd. Alkohol einen graugrünen, in verd. Essigsäure löslichen Niederschlag (A.).

$\beta$ -Form des 1.2-Dioximino-2-amino-1-p-tolyl-äthans,  $\beta$ -p-Tolyaminoglyoxim  $C_9H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \cdot \text{N} \end{array}$  bzw. desmotrope Form. Zur Konfiguration vgl. die bei  $\alpha$ -p-Tolyl-

aminoglyoxim (s. o.) angeführte Literatur. — B. Beim Kochen von  $\alpha$ -p-Tolyaminoglyoxim mit verd. Essigsäure (AVOGADRO, G. 58, 828). Beim Behandeln einer äther. Lösung von p-Tolylochloglyoxim mit 6n-Ammoniak (PONZIO, G. 61 [1931], 716). — Blättchen (aus Benzol). F: 174° (Zers.) (P.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroin (P.). — Beim Behandeln der Lösung in verd. Schwefelsäure mit eiskaltem Bromwasser entsteht Oximino-p-tolylessigsäure-nitril (S. 480) (P.; vgl. VIANELLO, G. 58, 326). —  $Ni(C_9H_{10}O_2N_2)_2$ . Dunkelrote Nadeln. Unlöslich in verd. Essigsäure, löslich in Salzsäure (P.).

Diacetat des  $\alpha$ -p-Tolyaminoglyoxims  $C_{15}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -p-Tolyaminoglyoxim mit kaltem Acetanhydrid (VIANELLO, G. 58, 328). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Löslich in kaltem Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 20%iger Natronlauge 4-Amino-3-p-tolyl-furazan (Syst. Nr. 4548). [MATERNE]

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ .

1. 3-Oxo-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form (H 696; E I 330). Darst. Durch Reduktion von  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure mit Zinkstaub und Eisessig; Ausbeute nahezu theoretisch (BOGERT, RITTER, Am. Soc. 46, 2876). Zur Darstellung aus Benzol, Bernsteinäureanhydrid und Aluminiumchlorid (H 696; E I 330) vgl. SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 147; SOMMERVILLE, ALLEN, Org. Synth. 18 [1933], 12; Coll. Vol. II [1943], 81; MARTIN, FISER, Org. Synth. 15 [1935], 92. — Wird durch konz. Schwefelsäure nicht verändert (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, Soc. 128, 1757, 1762). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf Benzoesäure und wenig Benzaldehyd (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 148). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PULVERMACHER, B. 26 [1893], 464; vgl. FITTIG, A. 299 [1899], 4, 16), durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFIEFFER, B. 56, 620) oder durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 180° (STAUDINGER, MÜLLER, B. 56, 713) zu  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure (E II 9, 354) reduziert. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° je nach der Wasserstoffaufnahme  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton und geringe Mengen eines bei 103° schmelzenden Produkts oder  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure (KNOOP, OESTERLIN, H. 148, 314). Liefert beim Erwärmen mit Isatin in alk. Lösung 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3297) (v. BRAUN, BRAUNS, B. 60, 1256). — Zum Verhalten im Organismus des Menschen und des Hundes (E I 330) vgl. noch THIERFELDER, SCHEMPF, H. 114, 98.



Höberschmelzende  $\gamma$ -Oximino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure, stabiles Oxim der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 698). F: 133,5—134,5° (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1246), 130—131° (HELFFERICH, LECHER, *B.* 54, 934), 125—126° (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 339; *C.* 1929 II, 997). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung (RAIKOWA, *B.* 62, 1632).

Semicarbazon der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure  $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) Höberschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 128, 1762). Schwer löslich in Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. F: 181° (Zers.) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] 116, 145). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge 1-Ureido-2-phenyl-pyrrolidon-(5).

$\beta$ -Benzoyl-propionsäure-methylamid  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . Vgl. 1-Methyl-2-oxy-2-phenyl-pyrrolidon-(5), Syst. Nr. 3239.

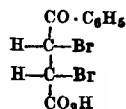
$\beta$ -[4-Chlor-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chlorbenzol, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 40—50° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 148). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Benzol und Ligroin.

$\beta$ -[4-Brom-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 331). *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-2-oxy-2-[4-brom-phenyl]-pyrrolidon-(5) (Syst. Nr. 3239) mit verd. Schwefelsäure (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 344; *C.* 1929 II, 997). — Schuppen (aus Wasser). F: 145°.

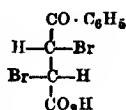
Oxim  $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Wasser). F: 134° (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 345; *C.* 1929 II, 997).

Methylamid  $C_{11}H_{13}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . Vgl. 1-Methyl-2-oxy-2-[4-brom-phenyl]-pyrrolidon-(5), Syst. Nr. 3239.

Normale  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure, normales  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-dibromid  $C_{10}H_8O_2Br_2$ , s. nebenstehende Formel (H 698). Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *Am. Soc.* 52 [1930], 3428. — *B.* Neben der Iso-Form aus  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure und Brom in Chloroform oder Eisessig (RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2098; LUTZ, *Am. Soc.* 52, 3433; vgl. v. PEGHMANN, *B.* 15 [1882], 888; BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 530) oder in Schwefelkohlenstoff (RICE). — Nadeln (aus Benzol oder Toluol), Tafeln (aus Chloroform + Benzol). F: 150° (RICE), 150° (korr.; Zers.) (L., *Am. Soc.* 52, 3433 Anm.), 147,5° (korr.) (B., RIT.). Gibt mit der Iso-Form Schmelzpunktsdepression (RICE; L.). — Spaltet beim Erhitzen sehr langsam Bromwasserstoff ab (B., RIT.). Wird durch Zinkstaub und Eisessig oder Methanol zu  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure reduziert (B., RIT.). Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in Alkohol  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure (B., RIT.). Zersetzt sich beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge unter Bildung von Benzoesäure und anderen Produkten (B., RIT.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig auf 70—80°  $\beta$ -Brom- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure (B., RIT.; RICE, *Am. Soc.* 52, 2094).



Iso- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure, Iso- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure-dibromid  $C_{10}H_8O_2Br_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *Am. Soc.* 52 [1930], 3428. — *B.* Entsteht neben der normalen Form bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure (s. im vorangehenden Artikel), besonders reichlich in Schwefelkohlenstoff-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 52, 2099). Bildet sich ferner bei der Umsetzung von di- $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure-anhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 530). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform), Tafeln (aus Chloroform + Benzol). F: 150° (korr.; Zers.) (L., *Am. Soc.* 52, 3433 Anm.), 148° (RICE), 142° (korr.) (B., RIT.). Gibt mit der normalen Form Schmelzpunktsdepression (RICE; L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., RIT.). — Gibt bei den im vorangehenden Artikel angeführten Umsetzungen dieselben Produkte wie das Isomere (B., RIT.).



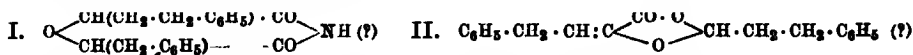
Semicarbazon einer  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure  $C_{11}H_{11}O_3N_3Br_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf höherschmelzendes oder niedrigerschmelzendes  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-semicarbazon oder auf das Hydrat des  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-semicarbazons in Eisessig bei 0° (RICE, *Am. Soc.* 45, 237). — Pulver. F: 171° (Zers.). — Wird durch Lösungsmittel leicht zersetzt.

2. 2-Oxo-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\gamma$ -Phenyl-acetessigsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Eine von ATTWOOD, STEVENSON, THORPE (*Soc.* 128, 1757, 1762) so formulierte Verbindung ist als  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure (S. 485) erkannt worden (SONN, LITTE, *B.* 66 [1933], 1512).

3. 1-Oxo-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure, Benzylbrenztraubensäure,  $\beta$ -Phenäthylglyoxylsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 699; E I 331). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium bei 10—15° in alkoh. Ammoniak  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Syst. Nr. 1905), in wäbr. Methylaminlösung Di- $\beta$ -phenäthyl-weinsäure (S. 399) (KNOOP, OESTERLIN, H. 148, 312). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° im Rohr erhält man aus den Alkalisalzen  $\alpha$ -Hydrocinnamoylamino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Syst. Nr. 1906), aus der freien Säure das Amid dieser Verbindung (BOUGAULT, Bl. [4] 29, 50).

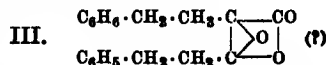
Thiosemicarbazon der Benzylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 5-Oxo-3-thion-6- $\beta$ -phenäthyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. Nr. 3888) (BOUGAULT, DANIEL, C. r. 186, 151).

$\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\gamma, \gamma'$ -diphenyl-dipropyläther- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure-monoamid  $C_{20}H_{22}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot O \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (E I 331). Die bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung (E I 331) entstehende Verbindung wird als 3.5-Dioxo-2-benzyl-6- $\beta$ -phenäthyl-morpholin (Formel I; E I 27, 340) aufgefaßt (BOUGAULT, C. r. 182, 1225; Bl. [4] 41, 675). Gibt beim Kochen mit Eisessig und verd. Salzsäure je nach den Bedingungen zwei Verbindungen  $C_{18}H_{18}O_3$  vom Schmelzpunkt 120° bzw. 82° (s. u.) und geringe Mengen  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 170° (E II 9, 673) (B., C. r. 182, 136, 582, 787; Bl. [4] 41, 670, 671).



Verbindung  $C_{10}H_{10}O_3$  vom Schmelzpunkt 120°. Wird von BOUGAULT (C. r. 182, 136; Bl. [4] 41, 669) als Lacton der Formel II aufgefaßt. — B. Durch Kochen von 5 g des obigen Amids mit einem Gemisch aus 30 g Eisessig, 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure (D: 1,17) und 80 cm<sup>3</sup> Wasser (B., Bl. [4] 41, 670). — Krystalle (aus Äther oder aus Benzol + Petroläther). F: 120°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in verd. Natronlauge, jedoch in Gegenwart von Phenolphthalein nicht scharf titrierbar. Überschüssige Natronlauge fällt eine Natriumverbindung. — Beim Kochen der alkal. Lösung entstehen Benzylbrenztraubensäure und geringe Mengen  $\beta$ -Phenyl-propionaldehyd.

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_3$  vom Schmelzpunkt 82°. Wird von BOUGAULT (C. r. 182, 582; Bl. [4] 41, 669) als Lacton der Formel III aufgefaßt. — B. Durch Kochen von 37 g des Natriumsalzes des obigen Amids mit 220 cm<sup>3</sup> Eisessig, 15 cm<sup>3</sup> Salzsäure (D: 1,17) und 30 cm<sup>3</sup> Wasser (B., Bl. [4] 41, 671). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha'$ -di-[ $\beta$ -phenäthyl]-äthylenoxyd- $\alpha$ -carbonsäure (Syst. Nr. 2614) mit Eisessig im Einschlußrohr auf dem Wasserbad, neben dem Anhydrid der bei 125° schmelzenden  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -[ $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure (B., C. r. 182, 786; Bl. [4] 41, 673). — F: 82° (aus der alkal. Lösung gefällt). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Unverändert löslich in verd. Natronlauge. — Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge in  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha'$ -di-[ $\beta$ -phenäthyl]-äthylenoxyd- $\alpha$ -carbonsäure über (B., C. r. 182, 582, 786; Bl. [4] 41, 672).



$\beta, \gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure, Benzylidenbrenztraubensäure-dibromid  $C_{10}H_8O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2H$  (E I 332). Gibt bei kurzem Kochen mit Wasser [ $\alpha$ -Bromcinnamoyl]-ameisensäure (REIMER, Am. Soc. 48, 2456). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die rasch über Rotbraun in Dunkelbraun übergeht (R., HOWARD, Am. Soc. 50, 2511).

Methylester  $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Benzylidenbrenztraubensäure-methylester und Brom (REIMER, Am. Soc. 48, 2457). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 117°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung [ $\alpha$ -Bromcinnamoyl]-ameisensäure-methylester.

4-Chlor-1.2-dibrom-3-oxo-4-oximino-1-phenyl-butan, Dibromid des  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha'$ -isonitrosobenzylidenacetons  $C_{10}H_8O_2NClBr_2 = C_6H_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} : \text{N} \cdot \text{OH}$ . B. Aus  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha'$ -isonitrosobenzylidenacetone (S. 499) und Brom in Chloroform (REINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, A. 444, 131). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). Schwärzt sich bei 140°; F: 156—157° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in Natronlauge unter Zersetzung mit gelber Farbe.

4. 1-Oxo-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-buttersäure, Methylphenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2H$ .

$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-buttersäure-äthylester, Methyl-[2-nitro-phenyl]-brenztraubensäure-äthylester  $C_{12}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz

des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters und Methyljodid in siedendem Aceton (WISLIENUS, THOMA, A. 486, 53; vgl. KERMAK, PERKIN, ROBINSON, Soc. 119, 1634). — Phenylhydrazon  $C_{18}H_{19}O_4N_2$ . F: 131,5—132,5° (W., TH.).

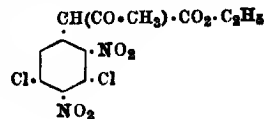
**5. 2-Oxo-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl-buttersäure,  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung des Äthylesters in konz. Schwefelsäure (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, Soc. 123, 1762; vgl. SONN, LITTEN, B. 66 [1933], 1512). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 95° (Zers.). — Im Vakuum beständig; zerfällt beim Erwärmen oder beim Aufbewahren an der Luft in Methylbenzylketon und Kohlendioxyd.

$\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester, Phenylacetessigester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form (H 699; E I 332). *B.* Durch Kondensation von Phenylessigsäure-äthylester mit Essigsäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in siedendem Äther (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, Soc. 123, 1762; vgl. SONN, LITTEN, B. 66 [1933], 1518; vgl. a. SCHEIBLER, EMDEN, NEUBNER, B. 63 [1930], 1557). Neben anderen Produkten beim Behandeln von „Kalium-phenylessigester“ (E II 9, 297) mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (SCH., MARHENKEL, BASSANOFF, B. 58, 1201; SCH., E., KRABBE, B. 68, 1503). — Zur Darstellung aus  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-nitril über den Iminoäther (H 699; E I 333) vgl. KIMBALL, JEFFERSON, PIKE, Org. Synth. 18 [1938], 36; Coll. Vol. II [1943], 284. — Der Geruch erinnert an Gewürznelken (A., ST., TH.).  $Kp_{22}$ : 156° (A., ST., TH.). — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure freie  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure (A., ST., TH.). Beim Erhitzen mit Guajacol und Phosphor-pentoxyd in Xylol auf 120—140° entstehen geringe Mengen einer Verbindung  $C_{16}H_{16}O_2$  (Tafeln aus Methanol; F: 203°) (BAKER, EASTWOOD, Soc. 1929, 2907). Gibt beim Erwärmen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin (BA., ROBINSON, Soc. 127, 1984; vgl. SONN, LITTEN, B. 66 [1933], 1513). Kondensiert sich mit Salicylidenacetone in Natrium-äthylat-Lösung zu 2-Methyl-3-phenyl-4-acetyl-1.4-chromen; reagiert analog mit Salicyliden-acetophenon (HILL, Soc. 1928, 258). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol bei —5° entsteht das Phenylhydrazon des Phenylglyoxylsäure-äthylesters (WALKER, Soc. 127, 1863).

$\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Acetyl-benzylcyanid  $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CN$  (H 699; E I 332). *Darst.* durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Essigester in Natrium-äthylat-Lösung: JULIAN, Mitarb., Org. Synth. 18 [1938], 66; Coll. Vol. II [1943], 487. — Wird durch Natriumnitrit und Essigsäure oder durch absol. Salpetersäure in Eisessig unter Bildung geringer Mengen  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl  $\alpha, \alpha'$ -diacetyl-bernsteinsäure-dinitril (Syst. Nr. 1360) und anderer Produkte dehydriert (HELLER, J. pr. [2] 120, 194). Beim Behandeln methylalkoholischer Lösungen des Natriumsalzes mit äther. Jodlösung erhält man bei Anwendung von wenig Methanol geringe Mengen  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha, \alpha'$ -diacetyl-bernsteinsäure-dinitril, bei Anwendung von viel Methanol ein Gemisch der stereoisomeren  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäure-dinitrile (H.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in ca. 90%igem Alkohol Methylbenzylketon und wenig  $\alpha$ -Acetophenylacetaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:NH$  (E II 7, 623) (RUPE, METZGER, VOGLEB, Helv. 8, 850). Kondensiert sich mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Überchlorsäure in Äther beim Sättigen mit Chlorwasserstoff zu 5-Phenyl-6- $\beta$ -[2-oxy-naphthyl-(1)]-vinyl]-[naphtho-2':1'-2.3-pyryliumperchlorat] (Syst. Nr. 2412) (LÖWENBEIN, KATZ, B. 59, 1383). — Phenylhydrazon  $C_{18}H_{19}N_3$ . F: 114° (HELLER, J. pr. [2] 120, 196).

$\alpha$ -[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{18}H_{17}O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 700). *B.* Aus Natriumacetessigester und 2.4-Dinitro-diphenyläther in absol. Alkohol + Benzol (BOESCHE, B. 56, 1493). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

$\alpha$ -[3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{10}O_7N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Kochen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriumacetessigester in Äther (BOESCHE, TRAUTNER, A. 447, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.



**6. 1-Oxo-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Benzoyl-propionsäure, Methyl-benzoyl-essigsäure**  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Benzoyl-propionsäure-methylester, Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylessigsäure-methylesters und Methyljodid (DRECKMANN, WITTMANN, B. 55, 3345). Bei der Einw. von wenig Natrium-methylat-Lösung auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzoyl-acetessigsäure-methylester (D., W., B. 55, 3344). —  $Kp_{10}$ : 143—144°. — Das durch Einw. von Natrium in Äther erhaltliche Natriumsalz gibt mit Acetylchlorid in Äther  $\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ -methyl-zimtsäure-methylester (S. 189).

$\alpha$ -Benzoyl-propionsäure-äthylester, Methyl-benzoyl-essigsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 701; E I 333). *B.* Bei der Hydrierung von Benzoylcyanessig-

säure-äthylester in Gegenwart von Nickel in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 68—73° (RUPF, PFEFFER, *Helv.* 12, 644). —  $K_{P_{10}}$ : 143—144° (R., P.).  $D_4^{20}$ : 1,0895;  $n_D^{20}$ : 1,5090;  $n_D^{25}$ : 1,5136;  $n_D^{30}$ : 1,5251;  $n_D^{35}$ : 1,5350 (v. AUWERS, *B.* 60, 2130, 2139). — Liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Salzsäure oder bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf von 150° Propiophenon (R., P.). Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und Alkohol 4-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] 110, 221); reagiert analog mit Phenylhydrazin und mit Semicarbazid (R., P.). Liefert mit Salicylaldehyd und Überchlorsäure in Äther beim Sättigen mit Chlorwasserstoff 3-Methyl-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat (Syst. Nr. 2389) (LÖWENBEIN, KATZ, *B.* 59, 1381).

$\alpha$ -[2-Nitro-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{12}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-benzoylessigsäure-äthylesters (S. 470) und Methyljodid in siedendem Aceton (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1070). — Sirup. Löslich in Kalilauge. — Gibt beim Auflösen in heißer Jodwasserstoffsäure 2,4-Dioxy-3-methyl-chinolin (Syst. Nr. 3137). — Kaliumsalz. Orangegelb, wurde nicht kristallinisch erhalten.

7. 3-Oxo-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Formyl-hydrozimtsäure, Benzylmalonaldehydsäure bzw. 1-Oxy-3-phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxymethylen-hydrozimtsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 333). *B.* Bei der Hydrierung von Benzylcyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäßr. Alkohol (RUPF, HECKENDORN, *Helv.* 9, 981). Durch Hydrierung von Benzylidencyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäßr. Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (RUPF, PFEFFER, *Helv.* 12, 646, 647; vgl. R., H., *Helv.* 9, 983). —  $K_{P_{10}}$ : 145—148° (R., P.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Salzsäure Hydrozimtaldehyd, beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Hydrozimtsäure und Hydrozimtaldehyd (R., P.). Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (R., H.).

Semicarbazon des  $\alpha$ -Formyl-hydrozimtsäure-äthylesters  $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Feinkristallines Pulver (aus Benzol + Benzin). F: 121° (RUPF, HECKENDORN, *Helv.* 9, 984). Löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, Benzin und Wasser.

8. 1-Oxo-2-phenyl-propan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure, Methyl-phenyl-formyl-essigsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C(C_6H_5)(CHO) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C(C_6H_5)(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Methoxymethylen-phenylessigsäure-äthylester (S. 187) auf 240° im Rohr (WISLICENUS, v. SCHÖTTER. *A.* 424, 225). Aus der Natriumverbindung des Phenylformylessigsäure-äthylesters und Methyljodid in siedendem Alkohol (W., v. SCH., *A.* 424, 219). Neben überwiegenden Mengen Methoxymethylen-phenylessigsäure-äthylester beim Behandeln von Phenylformylessigsäure-äthylester mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge unter Kühlung (W., v. SCH., *A.* 424, 220). — Fruchtartig riechendes Öl.  $K_{P_{15}}$ : 125—127°. — Gibt die Fuchsinchwefligsäure-Reaktion. Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge bildet sich  $\alpha$ -Phenyl-propionsäure (W., v. SCH., *A.* 424, 227). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure geringe Mengen  $\alpha$ -Phenyl-propionaldehyd (?) (W., v. SCH., *A.* 424, 228). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 160—190° 4-Methyl-1,4-diphenyl-pyrazolon-(5) (W., v. SCH., *A.* 424, 226).

9. 2-Propionyl-benzoesäure, Propiophenon-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$  (H 701; E I 333). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig je nach den Mengenverhältnissen  $\alpha$ -Brom-propiophenon-carbonsäure-(2) oder  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propiophenon-carbonsäure-(2) (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 304).

Diäthylamid  $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Phthalsäure-bis-diäthylamid mit Äthylmagnesiumbromid, neben 3,3-Diäthyl-phthalid (MAXIM, *C. r.* 184, 689; *A. ch.* [10] 9, 89). — Gelbliche Flüssigkeit.  $K_{P_{15}}$ : 186°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Oxim des Diäthylamids  $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Nadeln (aus Äther). F: 110° (MAXIM, *C. r.* 184, 690; *A. ch.* [10] 9, 92). Leicht löslich in Alkohol.

Semicarbazon des Diäthylamids  $C_{15}H_{21}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Benzol). F: 195° (Quecksilberbad) (MAXIM, *C. r.* 184, 690; *A. ch.* [10] 9, 92).

2-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-benzoesäure,  $\alpha$ -Brom-propiophenon-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_9O_2Br = CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von ca. 2 Atomen Brom auf Propiophenon-carbonsäure-(2) in warmem Eisessig (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 304). — Nadeln (aus Benzol).

F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge 2-Oxy-1,3-dioxo-2-methyl-hydrinden (E II 8, 339). Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr 3-Brom-3-[ $\alpha$ -brom-äthyl]-phthalid (Syst. Nr. 2463).

2- $[\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionyl]-benzoesäure,  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propiophenon-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_9O_3Br_2 = CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von ca. 4 Atomen Brom auf Propiophenon-carbonsäure-(2) in warmem Eisessig (GABRIEL, KORNFELD, GEUNERT, B. 57, 305). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in Methanol, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Wasser und Erwärmen der erhaltenen Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin das Monophenylhydrazon des Methyl-[2-carboxy-phenyl]-diketons.

10. 2-Acetonyl-benzoesäure, Methyl-[2-carboxy-benzyl]-keton, Methyl-benzylketon-o-carbonsäure, 2-Carboxy-phenylacetone  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 702). B. In geringer Menge durch Kochen von ms-[2-Carboxy-phenyl]-acetylacetone (S. 572) mit verd. Alkali (HURLEY, Soc. 1929, 1872). — F: 115°. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

11. 3-Propionyl-benzoesäure, Propiophenon-carbonsäure-(3)  $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

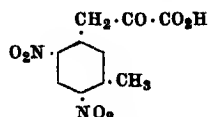
Diäthylamid  $C_{14}H_{18}O_2N = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Behandeln von Iso-phthalsäure-bis-diäthylamid mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, neben 1,3-Dipropionyl-benzol (MAXIM, C. r. 184, 689; A. ch. [10] 9, 93). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch.  $Kp_{10}$ : 205°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in angesäuertem Wasser. — Wird durch wäßr. Kalilauge nicht hydrolysiert, durch alkoholische oder wäßrig-alkoholische Kalilauge zersetzt.

Semicarbazone des Diäthylamids  $C_{15}H_{20}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot C( : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 ) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Nadeln (aus Benzol). F: 145° (Quecksilberbad) (MAXIM, C. r. 184, 689; A. ch. [10] 9, 95).

12.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -m-tolyl-propionsäure, m-Tolyl-brenztraubensäure, 3-Methyl-benzylglyoxylsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 703). Vgl. dazu N. KISHI, S. KISHI, C. 1927 II, 1815.

4,6-Dinitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_8O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. In mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von 4,6-Dinitro-m-xylol mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung (DAVIES, HICKOX, Soc. 121, 2647). — Hellbraune mikroskopische Krystalle. Sintert bei ca. 250°, ist bis 300° nicht vollständig geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aceton, schwer in siedendem Xylol und Äther. Löslich in Natronlauge mit blutroter Farbe. — Verpufft beim Erhitzen über offener Flamme.



13. 4-Propionyl-benzoesäure, Propiophenon-carbonsäure-(4)  $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Diäthylamid  $C_{14}H_{18}O_2N = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog Propiophenon-carbonsäure-(3)-diäthylamid (s. o.) (MAXIM, C. r. 184, 690; A. ch. [10] 9, 98). — Blättchen (aus Ligroin). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch alkoholische oder wäßrig-alkoholische Kalilauge zersetzt.

Oxim des Diäthylamids  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C( : N \cdot OH ) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 105° (MAXIM, C. r. 184, 690; A. ch. [10] 9, 99). Löslich in Alkohol.

Semicarbazone des Diäthylamids  $C_{15}H_{22}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot C( : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 ) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus heißem Wasser). F: 175° (Quecksilberbad) (MAXIM, C. r. 184, 690; A. ch. [10] 9, 99).

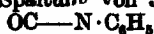
14.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure, p-Toluyllessigsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 703). B. Aus Acetessigester und p-Toluylchlorid in Natriumäthylat-Lösung, anfangs unterhalb 10° (BURTON, INGOLD, Soc. 1928, 920). —  $Kp_{14}$ : 172—173°.

$\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\beta$ -p-tolyl-acrylsäure-nitril, „p-Toluylacetodinitril“  $C_{10}H_{10}N_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C( : NH ) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$  (H 704; E I 334). Liefert mit Phenoxyessigsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther unter Kühlung  $\beta$ -Amino-4-methyl- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril (Syst. Nr. 1437) (BENABY, HOSENFIELD, B. 55, 3422).

15.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -*p*-tolyl-propionsäure, *p*-Tolyl-brenztraubensäure, 4-Methyl-benzylglyoxylsäure  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

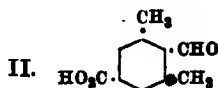
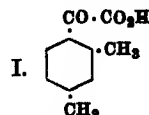
$\alpha$ -Thion- $\beta$ -*p*-tolyl-propionsäure,  $\alpha$ -Thion-4-methyl-hydrozimsäure bzw.  $\alpha$ -Mercapto-4-methyl-zimsäure  $C_{10}H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$ .  
B. Bei der Spaltung von 3-Phenyl-5-[4-methyl-benzyliden]-rhodanin



$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot S \cdot CS$  (Syst. Nr. 4298) mit Barytwasser (GENDELMAN, *M.* 48, 540). —

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig (G.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jodlösung 4,4'-Dimethyl-distyryldisulfid- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonsäure (S. 190) (G.). Gibt beim Versetzen mit 1 Tropfen Eisenchlorid-Lösung und Alkalischnachen mit Ammoniak eine grüne Färbung (G.; ANDREASCH, *M.* 49, 131).

16.  $\alpha$ -Oxo-2,4-dimethyl-phenyllessigsäure, 2,4-Dimethyl-benzoylameisensäure, 2,4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure  $C_{10}H_{10}O_3$ , Formel I (H 707). Addiert  $NaHSO_3$  (GRIGNARD, TCHÉOUFAKI, *C. r.* 188, 528; *R.* 48, 900).



17. 1,3-Dimethyl-2-formyl-benzol-carbonsäure-(5), 3,5-Dimethyl-4-formyl-benzoesäure, 2,6-Dimethyl-4-carboxy-benzaldehyd  $C_{10}H_{10}O_3$ , Formel II. B. Beim Kochen von 2,6-Dimethyl-4-carboxy-benzaldehyd-anil (Syst. Nr. 1652) mit starker Salzsäure (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2435). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei ca. 228°.

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$ .

1. 4-Oxo-4-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -Oxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeriansäure,  $\gamma$ -Benzoyl-buttersäure, Butyrophenon- $\gamma$ -carbonsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$  (H 708; E I 336). B. Durch Verseifung des Nitrils mit Salzsäure auf dem Wasserbad (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 310; *C.* 1924 I, 548). Aus Benzol, Glutarsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unterhalb 150°; Ausbeute 80—85% (SOMERVILLE, ALLEN, *Org. Synth.* 18 [1933], 13; *Coll. Vol. II* [1943], 82). — F: 128—129° (Bz.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Kaliumcarbonat-Lösung Benzoesäure und Oxalsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 150).

$\gamma$ -Benzoyl-butyronitril  $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen des Imidhydrobromids (s. u.) mit wäbr. Ammoniak auf 50° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 309; *C.* 1924 I, 548). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°.

Imid des  $\gamma$ -Benzoyl-butyronitrils,  $\delta$ -Imino- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril  $C_{11}H_{11}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Glutarsäuredinitril in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 307; *C.* 1924 I, 548). — Krystalle. F: 88—90°; zersetzt sich bei 95—110°. — Hydrobromid  $C_{11}H_{12}N_2 + HBr$ . Krystalle (aus Methanol). F: 174°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat  $C_{11}H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$ . Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 197°. — Pikrat. F: 200—202°.

Semicarbazon des  $\gamma$ -Benzoyl-butyronitrils  $C_{11}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ . B. Aus dem Imidhydrobromid und Semicarbazidacetat in wäbr. Lösung (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 309; *C.* 1924 I, 548). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95°.

2. 2-Benzoyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Benzoyl-buttersäure  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben überwiegenden Mengen  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (S. 490) aus Methylbernsteinsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1428). Beim Erhitzen von [ $\alpha$ -Benzoyl-äthyl]-malonsäure auf 160° (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, SIMPSON, *Soc.* 125, 2342). Beim Kochen von 3-Methyl-1,2-diphenyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) (Syst. Nr. 3366) mit alkoh. Kalilauge (H., L., S.). — Krystalle (aus Wasser). F: 59—60° (H., L., S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (H., L., S.).

Semicarbazon  $C_{11}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 177—178° (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, SIMPSON, *Soc.* 125, 2343). Schwer löslich in Wasser, leicht in Sodälösung.

3. 1-Oxo-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Benzoyl-buttersäure, Äthyl-benzoyl-essigsäure  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Benzoyl-buttersäure-äthylester, Äthyl-benzoyl-essigsäure-äthylester  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmoptrope Form (H 710; E I 336). Enthält der Bromtitration

zufolge 4%, dem refraktometrischen Verhalten zufolge 2% Enol (v. ADWERS, JACOBSEN, A. 426, 210). — Zur Bildung aus Benzoylessigsäure-äthylester und Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (H 710) vgl. BILLON, A. ch. [10] 7, 380. —  $Kp_2$ : 146° (B.).  $D_4^{20}$ : 1,0713;  $n_D^{20}$ : 1,5058;  $n_D^{25}$ : 1,5097;  $n_D^{40}$ : 1,5212 (v. AU., J., A. 426, 235, 236).

$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-äthylester, Äthyl-benzoyl-chloressigsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid auf  $\alpha$ -Benzoyl-buttersäure-äthylester (MACBETH, Soc. 128, 1128). — Öl.  $Kp_{14}$ : 156°.  $n_D^{20}$ : 1,5108. Löslich in Alkohol. — Reagiert mit Hydrazinhydrat in Alkohol unter Entwicklung von 0,5 Mol Stickstoff. Die Reduktion durch Kaliumjodid unter Jodausscheidung verläuft nicht quantitativ.

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-äthylester, Äthyl-benzoyl-bromessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von mit Luft verd. Bromdampf in  $\alpha$ -Benzoyl-buttersäure-äthylester (MACBETH, Soc. 128, 1128). — Hellorangefarbenes Öl.  $Kp_{15}$ : 181°.  $n_D^{20}$ : 1,5350. Löslich in Alkohol. — Verhält sich gegen Hydrazinhydrat und gegen Kaliumjodid wie die vorangehende Verbindung.

4. 3-Oxo-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-propionsäure,  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure,  $\alpha$ -Acetyl-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (H 710). Liefert mit Formaldehyd und Piperidin-hydrochlorid in Wasser 1-Piperidino-2-benzyl-butanon-(3) (Syst. Nr. 3038) (MANNICH, D.R.P. 393 633; C. 1924 II, 1025; *Frdl.* 14, 364; M., CURTAZ, Ar. 1926, 743); reagiert analog mit Formaldehyd und Diäthylamin (M., C.).

$\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 336). Gibt mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Eisessig 3-Methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (CHERCHI, G. 50 I, 124). Liefert mit Salicylaldehyd und Überchlorsäure in Äther beim Sättigen mit Chlorwasserstoff 3-Benzyl-2-[2-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (Syst. Nr. 2411) (LÖWENBEIN, KATZ, B. 59, 1380).

$\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylester, Benzylacetessigester  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 710; E I 336).  $Kp_{15}$ : 165,2° (FRANKLIN, SHORT, Soc. 1928, 595);  $Kp_{18}$ : 164° (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, J. pr. [2] 124, 23). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, Ph. Ch. 118, 14. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise (JONES, WALLIS, Am. Soc. 48, 174). Liefert mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von etwas Eisessig in wäßr. Alkohol 3-Methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (CHERCHI, G. 50 I, 124). Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -benzyl-crotonsäure (F: 103°) (E II 9, 413) und ein nicht rein erhaltenes Stereoisomeres (SCHL., T., SCHU.). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd und Überchlorsäure in Äther beim Sättigen mit Chlorwasserstoff zu 3-Benzyl-2-[2-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (Syst. Nr. 2411); reagiert analog mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (LÖWENBEIN, KATZ, B. 59, 1380). Die Natriumverbindung liefert beim Kochen mit 2-Acetoxybenzoylchlorid in Äther 4-Oxy-3-benzyl-cumarin (HEILBRON, HILL, Soc. 1927, 1707). Benzylacetessigester liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol bei -5° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon (Syst. Nr. 2048) (WALKER, Soc. 127, 1861); diese Verbindung entsteht auch, wenn man Benzylacetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge löst und die Lösung sofort mit Benzoldiazoniumchlorid umsetzt, während bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung der Natriumverbindung 1-Phenylbutandion-(2.3)-phenylhydrazon-(2) (Syst. Nr. 1970) gebildet wird (MANSKE, PERKIN, ROBINSON, Soc. 1927, 3, 6, 7).

$\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-l-menthylester  $C_{21}H_{36}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ .

a) Höhererschmelzende Form (E I 337). Zeigt keine rhythmische Krystallisation (KÄGI, *Helv.* 6, 265).

b) Niedrigerschmelzende Form (E I 337). Zeigt beim Verdunsten von Lösungen, manchmal auch beim Erstarren der unterkühlten Schmelze, rhythmische Krystallisation (KÄGI, *Helv.* 6, 265; *Koll.-Z.* 33 [1923], 284). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPP, A. 428, 335.

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -benzyl-acetessigsäure-äthylester  $C_{13}H_{16}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Leiten von Bromdampf und Luft durch  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylester bei 0° (MACBETH, Soc. 128, 1127). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{14}$ : 180°.  $n_D^{20}$ : 1,5280. — Reagiert mit Hydrazinhydrat und Alkohol unter Entwicklung von 0,5 Mol Stickstoff.

$\alpha$ -[2-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol 2-Nitrobenzylchlorid auf Natriumacetessigester in Alkohol (GABRIEL, GERHARD, WOLTER, B. 56, 1024). — Schwach braungelbes Öl.  $Kp_1$ : 180°. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung. — Liefert beim Behandeln mit eiskalter 3%iger Kalilauge 1-Oxy-indol-carbonsäure-(2) und deren Äthylester (Syst. Nr. 3254).

$\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Die von ROSEB (A. 247, 136 Anm. 1; H 711) so formulierte Verbindung ist  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-[4-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 534) gewesen (BURGESS, Priv. Mitt.); damit steht auch die von ROSEB mitgeteilte Elementaranalyse im Einklang. — B.  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester entsteht neben  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-[4-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester aus Natriumacetessigester und 1 Mol 4-Nitro-benzylbromid in absol. Alkohol (B., Soc. 1927, 2019). — Gelbliche Nadeln. F: 43—45°. Sehr schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Natronlauge eine intensiv orangefarbene, mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, mit Kupferacetat einen grünen, in Chloroform löslichen Niederschlag.

3-Thlon-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2)-methylester bzw. 3-Mercapto-1-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2)-methylester,  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -benzyl-crotonsäure-methylester  $C_{11}H_{11}O_2S = CH_2 \cdot CS \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot C(SH) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2$ . B. Durch Veresterung von roher  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -benzyl-crotonsäure (E II 9, 413) mit methylalkoholischer Schwefelsäure und Kochen des erhaltenen Gemisches von stereoisomeren Methylestern mit methylalkoholischer Natriumhydrosulfid-Lösung im Schwefelwasserstoffstrom (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, J. pr. [2] 124, 25). — Schwach braunes, sehr unbeständiges Öl von unangenehmem Geruch. — Zersetzt sich unter 12 mm Druck bei ca. 70°. Oxydiert sich leicht an der Luft und verharzt. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, die durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid-Lösung zerstört wird. —  $PbC_{11}H_{11}O_2S$ . Nicht ganz rein erhalten. Gelbe amorphe Flocken. Löslich in Chloroform mit orangeroter Farbe. Ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich.

5. 4-Oxo-4-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Benzoyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure  $C_{11}H_{11}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2H$  (H 711). B. Zur Bildung aus Benzol, Methylbernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (H 711) vgl. KBOLLFFEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 630; MAYER, STAMM, B. 56, 1428. Durch Hydrierung von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure in Gegenwart von Palladiumkohle in wäbr. Lösung (M., St., B. 56, 1432). — F: 139—140° (K., SCH.; M., St.); färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt rot (K., SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (K., SCH.).

6. 4-Oxo-1-phenyl-butan-carbonsäure-(3),  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-buttersäure bzw. 4-Oxy-1-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(3),  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxymethylen-buttersäure  $C_{11}H_{11}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{13}H_{15}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure-äthylester mit Isoamylformiat in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 145). — Öl. Löslich in Natronlauge und Sodälösung. Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 3,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2).

7. 1-Oxo-2-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure, Äthyl-phenyl-brenztraubensäure  $C_{11}H_{11}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-brenztraubensäure-äthylester  $C_{12}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht neben dem Äthylester der 2-Nitro- $\alpha$ -äthoxy-zimtsäure (S. 186) aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters und Äthyljodid in siedendem Aceton (WISLICIENUS, THOMA, A. 436, 52). — Gelbes Öl. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 102—103°.

8. 1-Oxo-2-methyl-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-isovaleriansäure, Dimethyl-phenyl-brenztraubensäure  $C_{11}H_{11}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Dimethyl-[2-nitro-phenyl]-brenztraubensäure-äthylester (?)  $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Neben anderen Produkten aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters und Methyljodid in siedendem Aceton (WISLICIENUS, THOMA, A. 436, 53). — Phenylhydrazon  $C_{19}H_{21}O_4N_2$ . F: 136°.

9. 1-Oxo-2-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-buttersäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -formyl-phenyllessigsäure  $C_{11}H_{11}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CHO) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{13}H_{15}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von Äthoxy-methylen-phenyllessigsäure-äthylester (S. 187) (WISLICIENUS, v. SCHÖTTER, A. 424, 229). Aus der Natriumverbindung des Formylphenyllessigesters (S. 478) und Äthyljodid in siedendem Alkohol (W., v. SCH.). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{15}$ : 125—127°. Färbt fuchsin-schweiflige Säure in Benzol tief rotviolett. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entstehen Ameisensäure und  $\alpha$ -Phenyl-buttersäure.



10. **3-[ $\gamma$ -Oxo-butyl]-benzoesäure, 3-[ $\beta$ -Acetyl-äthyl]-benzoesäure, 3-Carbo-  
oxy-benzylaceton**  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von  
3-[ $\beta$ -Diacetyl-äthyl]-benzoesäure oder von 3-[ $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -butyryl-äthyl]-benzoesäure mit verd.  
Natronlauge (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1261). — Tafeln (aus Petroläther). *F:* 77°. Schwer  
löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

11. **3-Oxo-3-p-tolyl-propan-carbonsäure (1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -p-tolyl-but-  
tersäure,  $\beta$ -p-Tolyl-propionsäure**  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 338).  $K_{p_{10,5}}$ : 177—178°  
(RUFFE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 994). — Gibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid oder  
-jodid in Äther und Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure 3-p-Tolyl-buten-(2) carbonsäure-(1)  
(E II 9, 418) und 2.2.5-Trimethyl-5-p-tolyl-tetrahydrofuran (Syst. Nr. 2366).

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{11}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei  
längerer Einw. von konz. Salzsäure auf  $\beta$ -p-Tolyl-acrylsäure (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2157). —  
Krystalle (aus Toluol). *F:* 144—144,5°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther  
und Chloroform.

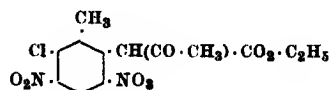
$\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure  $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.*  
Bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -p-Tolyl-acrylsäure in kaltem Eisessig (ODDY, *Am. Soc.* 45,  
2157). — Krystalle (aus 75 % igem Methanol). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton.

12. **2-Oxo-1-o-tolyl-propan-carbonsäure (1),  $\alpha$ -o-Tolyl-acetessigsäure**  
 $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[3-Chlor-4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetessig-  
säure-äthylester  $C_{13}H_{13}O_7N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-3.5-dinitro-toluol mit  
Natriumacetessigester in Alkohol (DAVIES, HICKOX, *Soc.*  
121, 2647). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F:* 92—93°.

Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther. Leicht löslich  
in Alkalien mit roter Farbe.



13.  **$\beta$ -[2-Acetyl-phenyl]-propionsäure, 2-Acetyl-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{12}O_3 =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von  
(nicht einheitlichem) 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin (E II 5, 419) mit der 2 Atomen Sauerstoff  
entsprechenden Menge Permanganat in wäßr. Aceton unter Kühlung (v. AUWERS, *B.* 58, 155). —  
Nadeln (aus Wasser). *F:* 69—70°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln  
außer Benzin, unlöslich in Petroläther.

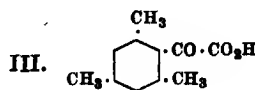
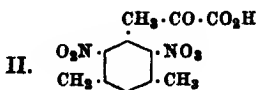
Oxim  $C_{11}H_{12}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Gelbliche Nadeln (aus Benzol  
+ Ligroin). *F:* 123° (v. AUWERS, *B.* 58, 156). Leicht löslich in den meisten organischen  
Lösungsmitteln außer Benzin.

Semicarbazon  $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle  
(aus Wasser). *F:* 129—131° (v. AUWERS, *B.* 58, 156). Leicht löslich in Alkohol.

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl.  $K_{p_{15}}$ : 160—163° (v. AUWERS,  
*B.* 58, 156).  $D_{20}^{25}$ : 1,1012.  $n_D^{25}$ : 1,5262;  $n_D^{20}$ : 1,5312;  $n_D^{15}$ : 1,5433.

14.  **$\alpha$ -Oxo-4-isopropyl-phenyllessigsäure, 4-Isopropyl-phenylglyoxy-  
säure, Cuminoylameisensäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 713). *B.* Durch Einw. von  
Äthoxychlorid auf Cumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff  
bei 40—50° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1403). — Gelbes, unangenehm riechendes Öl.  $K_{p_{17,5}}$ : 177°;  $K_{p_{20,5}}$ :  
180°.  $D_4^{20}$ : 1,047.  $n_D^{20}$ : 1,516.

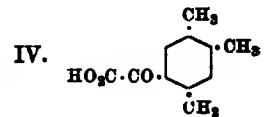


15.  **$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[3.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dimethyl-phenyl-  
brenztraubensäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

2.4 (oder 2.6)-Dinitro-3.5-dimethyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{10}O_7N_2$ , Formel I oder II.  
*B.* Bei 3-tägigem Erwärmen von 2.4-Dinitro-mesitylen und Oxalsäure-diäthylester mit Natrium-  
äthylat-Lösung auf 40—45° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (DAVIES, HICKOX, *Soc.* 121,  
2646). — Gelbe Tafeln (aus Xylol). *F:* 174—177° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer  
löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit tieferer Farbe.

16.  $\alpha$ -Oxo-2.4.6-trimethyl-phenyllessigsäure, 2.4.6-Trimethyl-benzoyl-ametisensäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure, Mesityl-glyoxylsäure  $C_{11}H_{12}O_3$ , Formel III auf S. 491. (H 713; E I 338). Zur Bildung durch Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit alkal. Permanganat-Lösung (H 713) vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 48, 923; PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431. — Elektrische Leitfähigkeit von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure und von Gemischen mit Borsäure in Wasser bei 25°: BÖSEKUN, *R.* 40, 571. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $4,6 \times 10^{-3}$  (BÖSEKUN). — Liefert bei weiterer Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure (P., T.), in schwefelsaurer Lösung 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure (H., N.). Wird durch Natriumamalgam in siedender Sodalösung zu 2.4.6-Trimethyl-mandelsäure (FÜRCH, *B.* 24 [1891], 3545; P., T., *Soc.* 125, 2428, 2432), durch amalgamiertes Zink und Salzsäure zu 2.4.6-Trimethyl-phenyllessigsäure reduziert (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 874).

17.  $\alpha$ -Oxo-2.4.5-trimethyl-phenyllessigsäure, 2.4.5-Trimethyl-benzoylametisensäure, 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{12}O_3$ , Formel IV (H 714). Wird durch amalgamiertes Zink und Salzsäure zu 2.4.5-Trimethyl-mandelsäure reduziert (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 871).



##### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ .

1. 5-Oxo-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1),  $\varepsilon$ -Oxo- $\varepsilon$ -phenyl-n-capron-säure,  $\delta$ -Benzoyl-n-valeriansäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  (E I 338). Zur Bildung bei der Oxydation von 1-Phenyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat vgl. NAMETKIN, IWANOW, *B.* 56, 1806; N., *Ж.* 55, 67; *C.* 1925 I, 222. — Liefert beim Erwärmen mit Isatin in alkal. Lösung 2-Phenyl-ohinolin-carbonsäure-(4)-[ $\gamma$ -buttersäure]-(3) (Syst. Nr. 3297) (v. BRAUN, BRAUNS, *B.* 60, 1256).

Semicarbazon  $C_{12}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  (E I 339). F: 182° bis 183° (NAMETKIN, IWANOW, *B.* 56, 1807; N., *Ж.* 55, 68; *C.* 1925 I, 222).

Äthylester  $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 339). B. Beim Behandeln einer Lösung von Adipinsäure-äthylester-chlorid in Benzol mit Aluminiumchlorid (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 193). — Siedet unter 30 mm Druck bei 200—210°. — Gibt beim Kochen mit amalgamiertem Zink und wässrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts  $\varepsilon$ -Phenyl-n-capronsäure.

$\delta$ -[4-Chlor-benzoyl]-n-valeriansäure  $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Adipinsäuredichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SKRAUP, GUGGENHEIMER, *B.* 58, 2496). — Krystalle (aus Wasser). F: 130°.

2. 3-Oxo-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\varepsilon$ -phenyl-n-capron-säure,  $\delta$ -Benzyl-lävulinsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 715; E I 339). B. Durch Hydrierung von  $\delta$ -Benzyliden-lävulinsäure in Gegenwart von Palladium in Alkohol (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* 56, 714).

3. 4-Oxo-1-phenyl-pentan-carbonsäure-(3),  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-buttersäure,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenäthyl]-acetessigsäure  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 339). Zur Bildung aus Natriumacetessigester und  $\beta$ -Phenäthylbromid in Alkohol vgl. v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 146. —  $K_{P_{11}}$ : 175°.  $D_4^{20}$ : 1,0444.  $n_D^{20}$ : 1,4926;  $n_D^{25}$ : 1,4964;  $n_D^{30}$ : 1,5055;  $n_D^{35}$ : 1,5133. Löslich in Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei  $-15^\circ$  1-Methyl-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2), bei Zimmertemperatur 1-Methyl-naphthoesäure-(2); bei 0° entstehen beide Verbindungen nebeneinander (v. AU., M., *J. pr.* [2] 109, 128, 146).

4. 4-Oxo-2-phenyl-pentan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl-buttersäure  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 715; E I 339). B. Bei 20-stdg. Kochen von 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) (Phenylidihydroresorcin) mit Barytwasser (GORDES, *J. pr.* [2] 128, 183).

$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl-buttersäure-amid  $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 716). Vgl. dazu GORDES, *J. pr.* [2] 128, 183.

5. **2-Oxo-3-methyl-1-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Isobutyryl-phenyl-essigsäure,  $\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen des Methylesters oder des Äthylesters mit Alkohol und verd. Salzsäure (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser.

$\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-methylester  $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Form. *B.* Analog dem Äthylester (s. u.) (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 98). — Tafeln (aus Methanol). F: 52°. Wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt.

$\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Form. Enthält der Bromtitration zufolge ca. 20% Enol (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 91). — *B.* Aus dem Nitril durch Sättigen einer alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff und Erwärmen des erhaltenen Iminoäther-hydrochlorids mit verd. Alkohol (W., Et., M., A. 486, 97). — Gelbes Öl. Siedet unter 13 mm Druck bei 150—160°. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge Phenylessigsäure und Isobuttersäure, beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure Isopropylbenzylketon (W., Et., M., A. 486, 91, 99). Liefert beim Schmelzen mit Hydrazinhydrat 3-Isopropyl-4-phenyl-pyrazolon-(5); reagiert analog mit Phenylhydrazin (beim Schmelzen) und mit Semicarbazid (in essigsaurer Lösung) (W., Et., M., A. 486, 98). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

$\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylacetonnitril  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobuttersäureäthylester und Benzylcyanid bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther in der Kälte (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 90, 96). — Gelbes Öl. Kp<sub>12</sub>: 154—156°. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache, rasch verschwindende moosgrüne Färbung. — Phenylhydrazon  $C_{15}H_{13}N_2$ . F: 109°.

Oxim des Nitrils  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Benzin). F: 86° (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 97).

Hydrazon des Nitrils  $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Benzol). F: 102° (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 97).

Semicarbazon des Nitrils  $C_{15}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Benzol). F: 147° (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 97).

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -isobutyryl-phenylacetonnitril  $C_{15}H_{13}ONBr = C_6H_5 \cdot CBr(CN) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isobutyryl-phenylacetonnitril und Brom in Chloroform (WISLICIENUS, EICHEBT, MARQUARDT, A. 486, 96). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

6. **3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzyl-acetessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[2-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{14}H_{17}O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigesters in Benzol (JAENISCH, B. 56, 2450). — Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 2,3-Dimethyl-chinolin.

7. **3-Oxo-2-methyl-3-p-tolyl-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -p-Toluy-buttersäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-propionsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-propionsäure aus Methylbernsteinsäureanhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MAYER, STAMM, B. 56, 1428). Durch Hydrierung von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-acrylsäure in Gegenwart von Palladiumkohle in neutraler wäßriger Lösung (M., St., B. 56, 1433). — Kristalle (aus Benzol + Ligroin). F: 63—65°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 150—170° Terephthalsäure.

Oxim  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Kristalle (aus verd. Alkohol). F: 139—141° (MAYER, STAMM, B. 56, 1429).

Äthylester  $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -p-toluy-buttersäure-äthylester (E II 9, 370) (MAYER, STAMM, B. 56, 1430).

8. **1-Oxo-1-p-tolyl-butan-carbonsäure-(3),  $\beta$ -p-Toluy-isobuttersäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-propionsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* s. o. im Artikel  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-propionsäure. Entsteht ferner bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-toluy-acrylsäure in Gegenwart von Palladiumkohle in neutraler wäßriger Lösung (MAYER, STAMM, B. 56, 1432). Durch Einw. von Brommethyl-p-toluy-ke-ton auf die Natriumverbindung des Isobernsteinsäure-diäthylesters in Alkohol und Verseifung des Reaktions-

produkts mit Eisessig und Salzsäure (M., St., B. 56, 1429). — Blättchen (aus Eisessig). F: 169° bis 171°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 150—170° Terephthalsäure.

Oxim  $C_{12}H_{14}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (Zers.) (MAYER, STAMM, B. 56, 1429).

Äthylester  $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -p-tolyl-buttersäure-äthylester (E II 9, 370) (MAYER, STAMM, B. 56, 1429).

9. **3-Oxo-3-[4-äthyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[4-äthyl-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -[4-Äthyl-benzoyl]-propionsäure**  $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 718). Krystalle (aus Benzol). F: 98—99° (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 626). — Wird durch amalgamiertes Zink und Salzsäure zu  $\gamma$ -[4-Äthyl-phenyl]-buttersäure (E II 9, 370) reduziert.

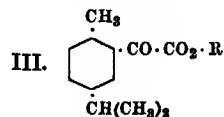
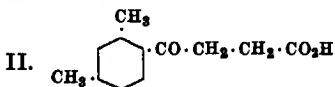
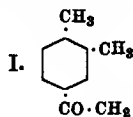
10.  **$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, 4-Isopropyl-phenyl-brentraubensäure**  $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 718). B. Durch Spaltung des Oxims mit Formaldehyd und Salzsäure (GRÄNACHER, Mitarb., Helv. 6, 466). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 140—150° (vgl. dagegen die Angabe im Hptw.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Toluol.

Oxim  $C_{12}H_{14}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Mercapto-4-isopropyl-zimtsäure (s. u.) und Hydroxylamin in Alkohol (GRÄNACHER, Mitarb., Helv. 6, 466). — Nadeln (aus Toluol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol und Toluol. — Wird durch Natriumamalgam und Milchsäure zu  $\beta$ -[4-Isopropyl-phenyl]-alanin (Syst. Nr. 1905) reduziert.

$\alpha$ -Thion-4-isopropyl-hydrozimtsäure bzw.  $\alpha$ -Mercapto-4-isopropyl-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(SH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandlung von 5-Cuminylden-rhodanin (Syst. Nr. 4298; vgl. H 27, 277) mit siedender Natriumisoamylat-Lösung (GENDELMAN, M. 43, 537) oder mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, Mitarb., Helv. 6, 465). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (G.E.). Gibt beim Veretzen mit Eisenchlorid und Ammoniak bis zur alkal. Reaktion eine tiefgrüne Färbung (G.E.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jodlösung 4.4'-Diisopropyl-distyryldisulfid- $\alpha$ . $\alpha$ '-dicarbonsäure (S. 193) (G.E.).

11. **3-Oxo-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -[3.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure**  $C_{13}H_{14}O_3$ , Formel I (H 718). F: 129° (BARNETT, SANDERS, Soc. 1933, 436).

12. **3-Oxo-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -[2.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure**  $C_{13}H_{14}O_3$ , Formel II (H 719). F: 111—112° (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 626), 114° (BARNETT, SANDERS, Soc. 1933, 436). — Wird durch amalgamiertes Zink und Salzsäure zu  $\gamma$ -[2.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure (E II 9, 371) reduziert (K., SCH., B. 56, 624; B., S.).



13.  **$\alpha$ -Oxo-2-methyl-5-isopropyl-phenyllessigsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure, Carvacrylgyoxylsäure**  $C_{12}H_{14}O_3$ , Formel III (R = H).

Äthylester  $C_{14}H_{18}O_3$ , Formel III (R =  $C_2H_5$ ) (H 720). B. Aus p-Cymol, Oxalsäureäthylesterchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol + Schwefelkohlenstoff (CHUTT, BOLLE, Bl. [4] 85, 202).

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_3$ .

1. **6-Oxo-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1),  $\epsilon$ -Benzoyl-n-capronsäure**  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ .

$\epsilon$ -[4-Chlor-benzoyl]-n-capronsäure  $C_{13}H_{15}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pimelinsäuredichlorid, Chlorbenzol und Aluminiumchlorid, neben 1.5-Bis-[4-chlor-benzoyl]-pentan (SKRAUP, GUGGENHEIMER, B. 58, 2499). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°.

2. **2-Oxo-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxo- $\zeta$ -phenyl-önanthsäure,  $\gamma$ -Hydrocinnamyl-acetessigsäure**  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Methylester  $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch katalytische Hydrierung von  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure-methylester in Methanol (BOESCH, FRITZSCH, B. 62, 373 Anm.). — Nicht rein erhalten. — Liefert bei längerer Einw. von überschüssigem Diazomethan

in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit heißer verdünnter Natronlauge 2-Methoxy-6-phenyl-hexen-(1)-carbonsäure-(1) (Tetrahydrokawasäure; S. 193) (B., P., B. 62, 373).

3. **5-Oxo-2-methyl-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1)**,  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -benzoyl-n-valeriansäure  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. E I 341). Die von LÄVY, SFRAS (C. r. 187, 46; Bl. [4] 49 [1931], 1833, 1836) so formulierte Verbindung ist möglicherweise mit  $\gamma$ -Methyl- $\delta$ -benzoyl-n-valeriansäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 341) zu identifizieren (vgl. E II 7, 309 Anm.). — B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexen-(3) (E II 5, 421<sup>1</sup>) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oder von 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexanon-(3) (?) (E II 7, 309) mit Permanganat (L., Sr.). — F: 53°.

Semicarbazon  $C_{14}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . F: 214° (LÄVY, SFRAS, C. r. 187, 47; Bl. [4] 49 [1931], 1833, 1836).

4. **5-Oxo-1-phenyl-hexan-carbonsäure-(4)**,  $\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-n-valeriansäure,  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-acetessigsäure,  $\alpha$ -Hydrocinnamyl-acetessigsäure  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . — Natriumsalz. B. Bei mehrtägigem Aufbewahren des Äthylesters mit 10%iger Natronlauge (BORSCHKE, ROTH, B. 54, 2235). Zerfällt beim Ansäuern mit verd. Salzsäure in 1-Phenyl-hexanon-(5) und Kohlendioxyd.

Äthylester  $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 341). B. Durch katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -Cinnamyliden-acetessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung (BORSCHKE, ROTH, B. 54, 2235). — Öl.  $K_{P15}$ : 185—187°.

5. **3-Benzoyl-pentan-carbonsäure-(3)**, Diäthyl-benzoyl-essigsäure  $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 721). B. In geringer Menge bei der Einw. von Äthyljodid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Benzoyl-buttersäure-äthylesters in Alkohol (BILLON, A. ch. [10] 7, 380). —  $K_p$ : 152°.

6. **2-Oxo-3-benzyl-pentan-carbonsäure-(3)**,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -benzyl-acetessigsäure  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Amid  $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-amid mit Natriumäthylat-Lösung und mit Benzyljodid (LUMIÈRE, PERRIN, Bl. [4] 85, 1024). — Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol und Äther.

7. **1-Oxo-2,2-dimethyl-3-phenyl-butan-carbonsäure-(4)**,  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-glutar- $\alpha$ -aldehydsäure  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \swarrow CH_2 \cdot CO_2H \\ \searrow C(CH_3)_2 \cdot CHO \end{matrix}$ . B. Beim Kochen von [ $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-malonsäure mit verd. Schwefelsäure (MEERWEIN, J. pr. [2] 116, 250). — Nadeln (aus Ligroin oder Dekalin), Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser); wird über Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 108—109°. Löslich in ca. 100 Tln. heißem Wasser; schwer löslich in Ligroin, leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform. Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Benzol: M., J. pr. [2] 116, 251. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) bei 25°:  $2,18 \times 10^{-5}$  (M., J. pr. [2] 116, 235). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Erwärmen oder vorsichtigen Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe nach Weinrot um; viel Wasser entfärbt die Lösung. — In reinem Zustand beständig; unreine Präparate zersetzen sich unter Bildung von in Sodalösung unlöslichen zähen Ölen. Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Liefert beim Verestern mit Methanol und Salzsäure 6-Methoxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-pyron-(2) (Syst. Nr. 2510). Gibt mit Acetanhydrid beim Kochen 6-Acetoxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-pyron-(2) (Syst. Nr. 2510), bei Zimmertemperatur bilden sich wechselnd zusammengesetzte Gemische aus 6-Acetoxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-pyron-(2) und Essigsäure-[ $\delta$ -oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure]-anhydrid. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig das Phenylhydrazon (F: 151,5—152,5°); in Benzollösung erhält man außerdem das Phenylhydrazid des Phenylhydrazons und eine in Alkalien unlösliche Verbindung  $C_{30}H_{34}ON_8$ .

Oxim,  $\delta$ -Oximino- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure  $C_{16}H_{17}O_2N = HO \cdot N \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (MEERWEIN, J. pr. [2] 116, 252). — Nadeln (aus Xylol). F: 141,5°. Leicht löslich in Sodalösung.

$\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-n-valeriansäure-methylester  $C_{14}H_{16}O_3 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von [ $\gamma$ -Oxo- $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-

<sup>1</sup>) Vgl. dazu E II 7, 309 Anm.

malonsäure-monomethylester auf 130—140° (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 253). — Dickflüssiges Öl. Kp<sub>10</sub>: 160°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0838. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5119. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

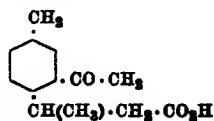
Essigsäure- $[\delta$ -oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure]-anhydrid C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> = OHC·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·O·CO·CH<sub>3</sub>. *B.* Entsteht in Form wechselnd zusammengesetzter, untrennbarer Gemische mit 6-Acetoxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-pyron-(2) beim Aufbewahren von  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure mit Acetanhydrid (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 256). — Gibt in äther. Lösung mit 25%igem Ammoniak  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäureamid. Reagiert mit Alkoholen unter Bildung von nicht näher beschriebenen Estern der  $\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure.

$\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäureamid C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = OHC·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. *B.* Aus Essigsäure- $[\delta$ -oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure]-anhydrid in Äther und 25%igem Ammoniak unter Kühlung (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 257). — Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei ca. 162° teilweise unter Wasserabgabe, erstarrt wieder und zersetzt sich bei 192°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

$\delta$ -Oxo- $\gamma$ - $\gamma$ -dimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valerhydroxamsäure C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = OHC·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH·OH bzw. desmotrope Form. *B.* Neben geringeren Mengen des Oxims (S. 495) bei mehrtägiger Einw. von Hydroxylaminacetat in Eisessig auf 6-Acetoxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-pyron-(2) (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 254). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus wäbr. Alkohol); gibt das Wasser über Schwefelsäure teilweise ab. F: 145,5—148°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Löslich in Alkalilauge, unlöslich in Sodalösung. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Die Chloroform-Lösung färbt sich beim Schütteln mit Kupferacetat-Lösung grün. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung leicht, Fehlingsche Lösung nur schwach.

8. 3-Oxo-3-[4-isopropyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[4-isopropyl-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -Cuminoyl-propionsäure C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H (vgl. H 721). F: 142° (BARNETT, SANDERS, *Sec.* 1933, 436).

9.  $\beta$ -[4-Methyl-2-acetyl-phenyl]-buttersäure, 4,  $\beta$ -Dimethyl-2-acetyl-hydrozimtsäure C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 1.3.6-Trimethyl-inden-aldehyd-(2) beim Ozonisieren von 1.4.6-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Erwärmen des Ozonids mit Wasser (RUPF, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 999). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 124°.



Semicarbazon C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 176,5° (RUPF, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 1000).

## 7. Oxo-carbonsäuren C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>.

1. 7-Oxo-7-phenyl-heptan-carbonsäure-(1),  $\eta$ -Oxo- $\eta$ -phenyl-caprylsäure,  $\zeta$ -Benzoyl- $\delta$ -nanthsäure,  $\zeta$ -Benzoyl-heptylsäure C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·CO<sub>2</sub>H (H 722; E I 342). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.7-Dibenzoyl-heptan mit Chromtrioxyd in heißem Eisessig (WIELAND, DRAGENDORFF, *A.* 473, 100). — Nadeln (aus Petroläther + Alkohol). F: 84—85°.

2. 1-Oxo-2,2-dimethyl-3-phenyl-pentan-carbonsäure-(4),  $\delta$ -Oxo- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure,  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ -Trimethyl- $\beta$ -phenyl-glutar- $\alpha$ -aldehydsäure C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH< $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \end{matrix}$ > ist nach der desmotropen Formulierung als  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH< $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix}$ >O (Syst. Nr. 2510) eingeordnet.

Oxim,  $\delta$ -Oximino- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valeriansäure C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N = HO·N:CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. *B.* Durch längere Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton in verd. Kalilauge (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 264). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 167—168°. Leicht löslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid erst nach längerer Zeit eine rote Färbung. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

$\delta$ -Oximino- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl-*n*-valerhydroxamsäure C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = HO·N:CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·NH·OH bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 116, 264). — Nadeln mit 1/2 CHCl<sub>3</sub> (aus Chloroform); wird bei 80° chloroformfrei und schmilzt dann bei 172°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln außer Chloroform. Unlöslich in kalter Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. Die Chloroform-Lösung färbt sich beim Schütteln mit Kupferacetat-Lösung grün. — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen rasch.

### 8. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$ .

1. *8-Oxo-8-phenyl-octan-carbonsäure-(1)*, *δ-Oxo-δ-phenyl-pelargon-säure*, *η-Benzoyl-caprylsäure*, *η-Benzoyl-octylsäure*  $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 193). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 74,5—75°.

**Semicarbazon**  $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 151,5—152° (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 193).

**Äthylester**  $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Umsetzung von Azelainsäure-äthylester-chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid; man verestert gleichzeitig entstandene freie Säure durch Behandlung mit alkoh. Salzsäure (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 193). — *Kp*<sub>11</sub>: 175—200°. — Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und nachfolgenden Verseifung entsteht ω-Phenyl-nonylsäure (E II 9, 372).

2. *3-Oxo-2,2-dimethyl-5-phenyl-hexan-carbonsäure-(6)*, *δ-Oxo-ε,ε-dimethyl-β-phenyl-önanthsäure*, *β-Phenyl-γ-trimethylacetyl-buttersäure*, *β-Phenyl-γ-pivaloyl-buttersäure*  $C_{15}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 724). *B.* Entsteht aus [α-Phenyl-β-trimethylacetyl-äthyl]-malonsäure (S. 611; vgl. VOELÄNDER, KALKOW, *B.* 80, 2271; H 724) auch beim Erhitzen mit Wasser (HILL, *Am. Soc.* 49, 570). —  $AgC_{15}H_{18}O_2$ .

3. *1-Oxo-2,2-dimethyl-3-phenyl-hexan-carbonsäure-(4)*, *δ-Oxo-γ,γ-dimethyl-α-äthyl-β-phenyl-n-valeriansäure*, *α,α-Dimethyl-α'-äthyl-β-phenyl-glutar-α-aldehydsäure*  $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH(C_2H_5) \cdot CO_2H \\ C(CH_3)_2 \cdot CHO \end{array} \right\rangle$  ist nach der desmotropen Formulierung als δ-Oxy-γ,γ-dimethyl-α-äthyl-β-phenyl-δ-valerolacton  $C_6H_5 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH(C_2H_5) \cdot CO \\ C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \end{array} \right\rangle O$  (Syst. Nr. 2510) eingeordnet.

**Oxim**, *δ-Oximino-γ,γ-dimethyl-α-äthyl-β-phenyl-n-valeriansäure*  $C_{15}H_{21}O_2N = HO \cdot N : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch längere Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf δ-Oxy-γ,γ-dimethyl-α-äthyl-β-phenyl-δ-valerolacton in verd. Kalilauge (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 267). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 179—180°.

### 9. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{22}O_2$ .

1. *9-Oxo-9-phenyl-nonan-carbonsäure-(1)*, *ι-Oxo-ι-phenyl-caprinsäure*, *θ-Benzoyl-pelargonsäure*, *θ-Benzoyl-nonylsäure*  $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  (H 724; E I 343). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 194). — *F.*: 84°.

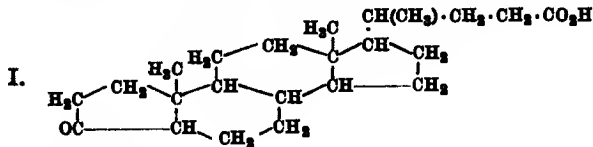
**Äthylester**  $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht analog η-Benzoyl-caprylsäure-äthylester (s. o.) aus Sebaciensäure-äthylester-chlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 194). — Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und nachfolgenden Verseifung entsteht ω-Phenyl-decylsäure (E II 9, 373).

2. *1,7,7-Trimethyl-3-[β-carboxy-δ-pentenyliden]-bicyclo-[1,2,2]-heptanon-(2)*, *α-Allyl-β-[d-campherlyden-(3)]-propionsäure*, *3-[β-Carboxy-δ-pentenyliden]-d-campher*, *α-Methylen-d-campher-α-allylessigsäure*  $C_{16}H_{22}O_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des Äthylesters mit Eisessig und 30%iger Schwefelsäure (RUPF, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1064). — Krystalle. *F.*: 95°. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in 3-δ-Pentenyliden-d-campher (E II 7, 269) und Kohlendioxid.

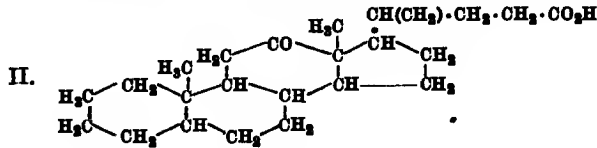
**Äthylester**  $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \end{array} \right\rangle$ . *B.* Bei der Umsetzung von 3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (RUPF, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1064). — Öl. *Kp*<sub>11</sub>: 183—185°.

10. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{38}O_3$ .

**Brenzlitthobiliansäure**  $C_{23}H_{38}O_3$ , Formel I und isomere Verbindungen (Brenziso-lithobiliansäure, Brenzstadensäure) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

11. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{38}O_3$ .

**12-Oxo-cholansäure**  $C_{24}H_{38}O_3$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



[H. RICHTER]

e) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_3$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_{16}O_3$ .

1. **1-Oxo-3-phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), Cinnamoylamensäure, Benzylidenbrenztraubensäure, Benzaldehydbrenztraubensäure**  $C_{10}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . Feste Form (H 725; E I 343)<sup>1)</sup>. *Darst.* Durch Kondensation von brenztraubensaurem Natrium mit Benzaldehyd in Natronlauge (vgl. H 725) unterhalb 12°, neben geringeren Mengen der öligen Form (REIMER, *Am. Soc.* 46, 785; 48, 2455). — Krystallisiert aus Benzol in gelben benzolhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 70—76°, die nach Abgabe des Benzols an der Luft bei 60—62° schmelzen; aus Wasser erhält man hellgelbe Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (F: 55° bis 57°), die das Krystallwasser erst bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol verlieren (R., *Am. Soc.* 48, 2455, 2456). — Benzylidenbrenztraubensäure liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung eine bei 69—73° schmelzende Verbindung (vielleicht das Azin); bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf das Natriumsalz in Wasser entsteht Benzaldazin; daneben wurde einmal 5-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin-carbonsäure-(3) erhalten (v. AUWERS, HEIMKE, *A.* 458, 209). Beim Behandeln mit Cyclohexylamin in absol. Alkohol unter Kühlung bildet sich eine Verbindung  $C_{16}H_{21}O_3N$  (s. bei Cyclohexylamin; Syst. Nr. 1594) (SKITA, WULFF, *A.* 455, 21, 29). Benzylidenbrenztraubensäure gibt mit Anilin in Alkohol oder Äther in der Kälte das nicht näher beschriebene farblose Anilinsalz, das beim Erwärmen mit Alkohol in 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin übergeht (BUCHNER, RUSSISCHWIL, *J. pr.* [2] 128 [1930], 96, 116); bei der Umsetzung in Alkohol ohne Kühlung entsteht Benzylidenbrenztraubensäure-anil (Syst. Nr. 1652), das sich beim Umkrystallisieren ebenfalls in 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin umwandelt (BODFORSS, *A.* 455, 46, 50, 55; vgl. SKITA, WULFF, *A.* 455, 21, 29). Mit β-Naphthylamin oder Benzyliden-β-naphthylamin in Alkohol entsteht Benzylidenbrenztraubensäure-β-naphthylimid (Syst. Nr. 1729); reagiert analog mit 4-Amino-phenol, p-Anisidin und p-Toluidin (Bo., *A.* 455, 56, 57). Gibt bei schwachem Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Alkohol unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Verbindung  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N : C(C_6H_5) \\ NH - CO \end{array} \right\rangle CH_2$  (Syst. Nr. 3572) (Bo., *A.* 455, 69). Mit essigsäurem m-Phenylendiamin in Alkohol entsteht N.N'-m-Phenylen-bis-benzylidenbrenztraubensäure-imid] (Syst. Nr. 1762) (Bo., *A.* 455, 58). Beim Behandeln mit p-Phenylendiamin in Alkohol erhält man Benzylidenbrenztraubensäure-[4-amino-anil] und N.N'-p-Phenylen-bis-[benzylidenbrenztraubensäure-imid] (Bo., *A.* 455, 57). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure in Alkohol 1-[2-Carboxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin und reagiert analog mit 4-Amino-benzoesäure (Bo., *A.* 455, 62, 63). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120° 1-Anilino-4-phenylhydrazono-2-phenyl-pyrrolidon-(5) (?) (Syst. Nr. 3221) (Bo., *A.* 455, 67). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs tief gelbe, dann braune Färbung (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511).

Das Phenylhydrazon schmilzt bei raschem Erhitzen bei 166—167° (vgl. H 725; E I 343) (BODFORSS, *A.* 455, 59).

<sup>1)</sup> Über die Beziehung zu der öligen Form vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] MURAJO, *G.* 62 [1932], 901; 67 [1937], 307.



**Benzylidenbrenztraubensäure - äthylimid**,  $\alpha$  - Äthylimino -  $\beta$  - benzyliden - propionsäure  $C_{12}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(N : C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Benzyliden-äthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol unter Eiskühlung (SKITA, WULFF, A. 455, 26). — Krystallmasse. *F.*: 133—134°. — Liefert beim Hydrieren in Alkohol bei Gegenwart von Platin  $\alpha$ -Äthylamino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Benzylidenbrenztraubensäure.

**Benzylidenbrenztraubensäure - isoamylimid**,  $\alpha$  - Isoamylimino -  $\beta$  - benzyliden - propionsäure  $C_{12}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(N : C_5H_{11}) \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SKITA, WULFF, A. 455, 33). — Krystallmasse. *F.*: 136° (Zers.). — Liefert bei der Hydrierung unter 3 Atmosphären Überdruck in verd. Alkohol bei Gegenwart von Platin  $\alpha$ -Isoamylamino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Benzylidenbrenztraubensäure.

**Benzylidenbrenztraubensäure-semicarbazon**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(N : NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  (E I 344). *F.*: 192° (Zers.) (v. AUWERS, HEIMKE, A. 458, 209). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen siedendes Eisessig.

**Benzylidenbrenztraubensäure-methylester**  $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Feste Form. *B.* Neben geringen Mengen eines öligen Isomeren (s. u.) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von ungereinigter fester Benzylidenbrenztraubensäure in Methanol (REIMER, *Am. Soc.* 46, 785). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). *F.*: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. — Gibt bei Belichtung in trockenem Zustand geringe Mengen 2,4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1,3)-dimethylester vom Schmelzpunkt 154° (S. 645), in Benzol-Lösung in guter Ausbeute 3,4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1,2)-dimethylester (S. 645).

b) Ölige Form. *B.* Siehe bei der festen Form. — Schweres rötliches Öl (REIMER, *Am. Soc.* 46, 786).

**Benzylidenbrenztraubensäure-äthylester**  $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von rober fester Benzylidenbrenztraubensäure (REIMER, *Am. Soc.* 46, 786). — Citronengelbes Öl. *Kp.*: 169—171°.

**Benzylidenbrenztraubensäure-nitril, Cinnamoylcyanid**  $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CN$  (H 725; E I 344). *B.* Durch allmähliches Hinzufügen von Pyridin zu einer gekühlten Lösung von Cinnamoylchlorid und wasserfreier Blausäure in Äther (MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635). Bei der Destillation von  $\alpha'$ -Isonitroso- $\alpha$ -benzyliden-aceton (E II 7, 634) mit Acetanhydrid (BORSCHKE, WALTER, B. 59, 466). — Gibt bei der Kondensation mit Phloroglucin in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff ein aus verd. Methanol krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 142—143° (B., W.).

**4-Chlor-3-oxo-4-oximino-1-phenyl-buten-(1),  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha'$ -isonitroso- $\alpha$ -benzyliden-aceton**  $C_{10}H_9O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CCl : N \cdot OH$ . *B.* Aus Benzylidenaceton beim Behandeln mit Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei —12° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, A. 444, 130). — Nadeln (aus Chloroform). Verfärbt sich ab ca. 110° und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 121—122° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in Chloroform bei 18° im Verhältnis 1:40; bei Siedetemperatur im Verhältnis 1:12. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.— Mit Zinntetrachlorid entsteht in Benzol eine dunkelrote Verbindung.

**[ $\alpha$ -Brom-cinnamoyl]-ameisensäure, „ $\beta$ -Brombenzylidenbrenztraubensäure“**  $C_{10}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Benzylidenbrenztraubensäure-dibromid (S. 484) mit Wasser (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2456). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser), die bei raschem Erhitzen bei ca. 100° schmelzen; Nadeln (aus Benzol). *F.*: 131—132° (R.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (R.). — Ist in Benzol-Lösung äußerst lichtempfindlich (R.). Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd trans- $\alpha$ -Bromzimtsäure (R.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs gelbe, dann rotbraune, endlich dunkelbraune Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511).

**[ $\alpha$ -Brom-cinnamoyl]-ameisensäure-methylester**  $C_{11}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Benzylidenbrenztraubensäure-dibromid-methylester (S. 484) mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2457). — Gelbes Öl. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs gelbe, dann dunkelbraune Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511).

**2. 3-Oxo-3-phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure**  $C_{12}H_9O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 726; E I 344). Besitzt nach LUTZ (*Am. Soc.* 52 [1930], 3423) die trans-Konfiguration. — Zur Bildung aus Maleinsäureanhydrid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (H 726) vgl. ODDY, *Am. Soc.* 45, 2156; v. AUWERS, CAUER, A. 470, 302. — Blaugelbe Prismen (aus Toluol). *F.*: 97° (korr.) (BOGERT, RITTEB, *Am. Soc.* 47, 529). Scheinbares Reduktionspotential: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* 45, 1052, 1056; 46, 1261. — Bleibt bei mehrmonatiger Belichtung unverändert (RICE, *Am. Soc.* 45, 230). Liefert beim Behandeln

mit Brom in Chloroform, Eisessig oder Schwefelkohlenstoff die beiden diastereoisomeren  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäuren (S. 483) (BOG., RITTEB, *Am. Soc.* 47, 530; RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2099; L., *Am. Soc.* 52, 3433). Bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid entsteht das Di- $\gamma$ -lacton der enol-Diphenacylmaleinsäure (Syst. Nr. 2771); bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid erhält man neben dem Di- $\gamma$ -lacton der enol-Diphenacylfumarsäure (Syst. Nr. 2771) (vgl. H 726, 727 Anm. 1) ein hellrotes Pulver (sehr leicht löslich in Acetanhydrid, Chloroform und Äthylbromid, leicht in Eisessig, löslich in Essigester, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Wasser; mit siedender 10%iger Natronlauge erhält man Acetophenon) (BOG., RIT., *Am. Soc.* 46, 2876, 2877). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in fast quantitativer Ausbeute  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure (BOG., RIT., *Am. Soc.* 46, 2876; CATTELAINE, *Bt.* [4] 41, 355). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei 0°  $\beta$ -[3-Nitro-benzoyl]-acrylsäure (BOG., RIT., *Am. Soc.* 47, 532). Beim Kochen mit Natriumsulfid in Wasser entsteht das Dinatriumsalz der  $\alpha$ -Sulfo- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (Syst. Nr. 1589) (BOG., RIT., *Am. Soc.* 47, 532; vgl. s. BOUGAULT, *A. ch.* [8] 15 [1908], 299). Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin neben dem Oxim (s. u.) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 154° (Zers.) (RICE, *Am. Soc.* 45, 228). Die bei der Einw. von Hydrazin (vgl. H 726) entstehende Verbindung ist nicht das Hydrazon, sondern 3-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(5) (v. AU., CAUER, *A.* 470, 302). — Gibt mit Phenolen in konz. Schwefelsäure orangefarbene Färbungen (CAT., *J. Pharm. Chim.* [8] 5, 374; *C.* 1927 II, 143).

$\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-oxim  $C_{10}H_{10}O_2N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 727). F: 167,5° bis 168,5° (RICE, *Am. Soc.* 45, 228).

$\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-hydrazon  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 727). Wird von v. AUWERS, CAUER (*A.* 470, 290, 303) als 3-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(5) erkannt.

$\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-semicarbazon  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H^{(1)}$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und einem Hydrat (s. u.) bei der Einw. von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat auf  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure in Wasser (RICE, *Am. Soc.* 45, 236). — F: 225° (Zers.). Unlöslich in Wasser, siedendem Alkohol, siedendem Eisessig und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Brom in kaltem Eisessig ein  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-semicarbazon (S. 483).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Entsteht ferner bei längerem Kochen des Hydrats (s. u.) mit Wasser oder Eisessig (RICE, *Am. Soc.* 45, 236). — F: 205°. Löslich in Methanol, Alkohol und siedendem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Brom in kaltem Eisessig das gleiche  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-semicarbazon (S. 483) wie die höherschmelzende Form.

Hydrat des  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-semicarbazons  $C_{11}H_{11}O_2N_3 + H_2O$  (vgl. H 727). *B.* s. bei der höherschmelzenden Form des Semicarbazons. — F: 190° (Verkohlung) (RICE, *Am. Soc.* 45, 236). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform, löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig die niedrigerschmelzende Form des Semicarbazons (s. o.). Gibt mit Brom in kaltem Eisessig das gleiche  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-semicarbazon (S. 483) wie die beiden vorangehenden Formen.

$\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-methylester  $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Gelbe Form, trans- $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-methylester (H 727; E I 344). Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *Am. Soc.* 52 [1930], 3430. — *B.* Bei der Umsetzung des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid (RICE, *Am. Soc.* 45, 229). Entsteht aus der cis-Form (s. u.) bei Belichtung in Benzol bei Gegenwart von wenig Jod oder in Chloroform bei Gegenwart von wenig Brom (R., *Am. Soc.* 45, 227). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 34° (R., *Am. Soc.* 45, 226). — Lagert sich bei längerer Einw. von Sonnenlicht in die cis-Form um (R., *Am. Soc.* 45, 226). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (R., *Am. Soc.* 45, 229). Wird beim Kochen mit verd. Sodalösung zersetzt (R., *Am. Soc.* 45, 229). Gibt mit 1 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Methanol  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester (Syst. Nr. 2080), mit 2 Mol Semicarbazid 4-[Semicarbazino-carbomethoxy-methyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3783) (R., *Am. Soc.* 45, 233).

b) Farblose Form, cis- $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-methylester. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *Am. Soc.* 52 [1930], 3430. — *B.* Bei längerem Aufbewahren der trans-Form im Sonnenlicht (RICE, *Am. Soc.* 45, 226). — Nadeln (aus Methanol). F: 67°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Methanol und Alkohol, schwer in siedendem Wasser (R., *Am. Soc.* 45, 226). — Geht bei Belichtung in Benzol bei Gegenwart von wenig Jod oder in Chloroform bei Gegenwart von wenig Brom in die trans-Form über (R., *Am. Soc.* 45, 227). Liefert bei der Oxydation

<sup>1)</sup> Die Angaben von BOUGAULT (*A. ch.* [8] 15, 512; H 727) beziehen sich vermutlich auf das Hydrat.

mit Permanganat in Aceton bei 0° Benzoesäure und Oxalsäure (R., *Am. Soc.* 45, 226). Bei kurzer Einw. von alkoh. Kalilauge auf die Lösung in Methanol unter Kühlung erhält man Acetophenon (R., *Am. Soc.* 45, 227). Liefert beim Aufbewahren oder kurzen Kochen mit verd. Sodalösung  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure, beim Kochen mit konz. Salzsäure  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (R., *Am. Soc.* 45, 228, 229). Liefert beim Behandeln mit dem Natriumsalz des Nitromethans in Methanol  $\beta'$ -Nitro- $\beta$ -benzoyl-isobuttersäure-methylester (vgl. E I 10, 337) (R., *Am. Soc.* 45, 226). Gibt mit 1 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Methanol  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester (Syst. Nr. 2080) mit 2 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser oder wäBr. Methanol  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester-semicarbazon (R., *Am. Soc.* 45, 231).

$\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-äthylester  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Gelbe Form, trans- $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-äthylester. Zur Konfiguration vgl. Lutz, *Am. Soc.* 52 [1930], 3430. — B. Aus  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure-äthylester durch Bromieren in Chloroform-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Alkohol (RICE, *Am. Soc.* 45, 233). Bei Belichtung der cis-Form in Äther bei Gegenwart von etwas Jod (R., *Am. Soc.* 45, 234). — Blaßgelbe Flüssigkeit.  $K_{p_{25}}$ : 184—185°. Scheinbares Reduktionspotential: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* 45, 1052, 1056. — Geht beim Aufbewahren im Sonnenlicht in den farblosen Ester über (R.). Liefert mit 1 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol geringe Mengen  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-äthylester (Syst. Nr. 2080) neben 4-[Semicarbazino-carbäthoxy-methyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3783); die letztere Verbindung entsteht ausschließlich bei Anwendung von 2 Mol Semicarbazid (R.).

b) Farblose Form, cis- $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-äthylester. B. Beim Aufbewahren des gelben Esters im Sonnenlicht (RICE, *Am. Soc.* 45, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther. — Lagert sich bei Belichtung in Äther bei Gegenwart von wenig Jod in die trans-Form um. Liefert mit weniger als 1 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol hauptsächlich  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-äthylester (Syst. Nr. 2080), mit 2 Mol Semicarbazid  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-äthylester-semicarbazon.

Essigsäure- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 113—114° (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2156).

Weitere gemischte Anhydride der  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R$ . Die im folgenden aufgeführten Anhydride erhält man durch Oxydation von  $\gamma$ -Phenyl-vinyllessigsäure mit Jod in überschlüssiger Sodalösung bei Gegenwart eines Überschusses der entsprechenden Säurekomponente  $R \cdot CO_2H$  (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 352, 1500). Sie krystallisieren aus Alkohol in Nadeln und sind sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser.

Hexahydrobenzoesäure- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_{11}$ . F: 103—104° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 353).

[2-Chlor-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ . F: 106° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[3-Chlor-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3Cl$ . F: 112° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[4-Chlor-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ . F: 122° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 354).

[2-Brom-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . F: 110° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[3-Brom-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3Br$ . F: 116—117° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 354).

[4-Brom-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . F: 138° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[2-Jod-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4I = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4I$ . F: 103° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[3-Jod-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4I = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3I$ . F: 126° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

[4-Jod-benzoesäure]- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{17}H_{11}O_4I = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4I$ . F: 163° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 1501).

o-Toluylsäure- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . F: 141° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 353).

m-Toluylsäure- $[\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . F: 107° (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 353).

p-Toluylsäure-[ $\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . F: 127—128° (CATTELAİN, Bl. [4] 41, 353).

Hydrozimsäure-[ $\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . F: 103° (CATTELAİN, Bl. [4] 41, 353).

[2-Methoxy-benzoesäure]-[ $\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . F: 91—92° (CATTELAİN, Bl. [4] 41, 1500).

[3-Methoxy-benzoesäure]-[ $\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . F: 104° (CATTELAİN, Bl. [4] 41, 1500).

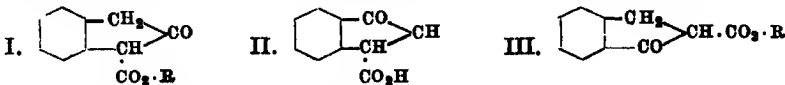
Anissäure-[ $\beta$ -benzoyl-acrylsäure]-anhydrid  $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . F: 132° (CATTELAİN, Bl. [4] 41, 353).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure  $C_{10}H_7O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2095. — B. Beim Erhitzen der beiden diastereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -benzoyl-propionsäuren (S. 483) mit Natriumacetat in Eisessig auf 70—80° (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 530). — Prismen (aus Benzol). F: 109,4° (B., RIT.). Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig, schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (B., RIT.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid eine rote Lösung (B., RIT.). Wird durch kalte, konzentrierte Salzsäure verharzt (B., RIT.).

$\beta$ -[3-Nitro-benzoyl]-acrylsäure  $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintragen von  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure in rauchende Salpetersäure bei 0° (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 532). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-benzoesäure.

3. 2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_8O_3$ , Formel I bzw. desmorphe Formen (R = H).

Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{12}H_{12}O_3$ , Formel I bzw. desmorphe Formen (R =  $C_2H_5$ ). Die Bromtitration ergibt fast völlige Enolisierung in alkoh. Lösung zu 2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)-äthylester (DIECKMANN, B. 55, 2475, 2489). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 121, 1567). — B. Beim Erhitzen von o-Phenylendiessigsäure-diäthylester mit Natrium in Benzol oder Toluol (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 121, 1566; D., B. 55, 2489) oder mit Natriumäthylat-Lösung (D.). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 65° (P., T.), 68—69° (D.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (P., T.). Wird der äther. Lösung durch Sodaauflösung entzogen (D.). Ist in wässrig-alkoholischer Lösung mit Alkali scharf als einbasische Säure titrierbar (D.). Gibt in Alkohol nach PERKIN, TITLEY eine purpurfarbene, nach DIECKMANN eine intensiv kornblumenblaue Eisenchloridreaktion. — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure Hydrindon-(2), mit verd. Salzsäure in der Hauptsache Anhydro-bis- $\beta$ -hydrindon (E II 7, 462) (P., T.). Wird bei kurzem Kochen mit starker Natronlauge nicht verseift, bei 2-stdg. Kochen mit überschüssiger methyalkoholischer Kalilauge erhält man o-Phenylendiessigsäure (P., T.). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Alkohol entsteht 1-Methyl-hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (P., T.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 176—177°, das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 154° (P., T.). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P., T.). — Kupfersalz. Bläugelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 234° (P., T.), ca. 222° (D.).



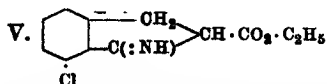
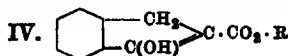
4. 3-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)  $C_{10}H_8O_3$ , Formel II. B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenylbernsteinsäure bei 100° (SPRIGET, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2190). — Wasserhaltige Plättchen (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). Schmilzt wasserhaltig bei 84°, wasserfrei bei 120°. — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure Phthalsäure.

Semicarbazon  $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \diagdown C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagup CH(CO_2H) \end{matrix} \cdot CH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 220° dunkel und schmilzt bei 231° unter Zersetzung (SPRIGET, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2190). Schwer löslich in Alkohol.

5. 1-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(2), Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2) bzw. 1-Oxy-inden-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_8O_3$ , Formel III bzw. IV (R = H).

Äthylester  $C_{12}H_{12}O_3$ , Formel III bzw. IV (R =  $C_2H_5$ ) (E I 345). Ist in Substanz zu ca. 25% enolisiert; 1%ige methyalkoholische Lösungen enthalten ca. 14%, 1%ige alkoholische Lösungen ca. 23% Enol (Bromtitration) (DIECKMANN, B. 55, 2475, 2489). — B. Durch Erhitzen von

Hydrozimsäure-carbonsäure-(2)-diäthylester mit Natrium in Xylol (DIECKMANN, B. 55, 2489) oder in Toluol (TITLBY, Soc. 1928, 2576). —  $Kp_{15}$ : 179—180° (geringe Zersetzung) (T.);  $Kp_{20}$ : 185° (D.). Wird der äther. Lösung durch verd. Kalilauge leicht, durch Sodälösung sehr schwer entzogen (D.). — Gibt bei 24-stdg. Behandeln mit Natronlauge bei Raumtemperatur Hydrindon-(1) (T.). Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und anschließenden Erhitzen auf 150° [Indeno-1'.2':2.3-indol] (Syst. Nr. 3089) (T.). — Das Phenylhydrazon (vgl. E I 345) schmilzt bei 103° (T.). — Natriumsalz. Gelbe Flocken. Löslich in Toluol (T.). — Kupfersalz. Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 195—199° (D.).



7-Chlor-1-iminó-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{11}H_{11}O_2NCl$ , Formel V. B. Beim Kochen von 6-Chlor-2-chlormethyl-benzonitril mit Natrium-acetessigester in Alkohol (KENNER, WITHAM, Soc. 119, 1454, 1459). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 64°. — Beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom entsteht 7-Chlor-hydrindon-(1).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3$ .

1. **3-Oxo-1-phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -benzyliden-buttersäure,  $\alpha$ -Benzyliden-acetessigsäure**  $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Benzyliden-acetessigsäure-äthylester, Benzalacetessigester  $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 731; E I 346). Bei der Reaktion mit Dimethyldihydroresorcin in Gegenwart von Piperidin in Alkohol entsteht Benzyliden-bis-dimethyldihydroresorcin (E II 7, 858) (IONESCU, Bulet. Cluj 3, 56; C. 1927 I, 602). Beim Kochen mit Indandion-(1,3) und wenig Piperidin in Alkohol erhält man Benzyliden-bis-indion (E II 7, 885) (L. Bulet. Cluj 3, 222; C. 1927 II, 69). Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Äther 5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3647) (vgl. H 733) und geringe Mengen 1-Phenylhydrazino-3-phenylhydrazono-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2)-äthylester (?) (Syst. Nr. 2080); beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 3-Methyl-1,5-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3646); mit Phenylhydrazin in kaltem Eisessig erhält man das Phenylhydrazon (F: 149—150°) (v. AUWERS, MAUSS, B. 59, 621, 623).

$\alpha$ -Benzyliden-acetessigsäure-1-menthylester  $C_{21}H_{26}O_3 = C_{10}H_{15} \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (H 733; E I 346). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPF, A. 423, 339.

$\alpha$ -[4-Nitro-benzyliden]-acetessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Acetessigester in Alkohol in Gegenwart von wenig Piperidin bei 30—35° (HELLER, LAUTH, BUCHWALDT, B. 55, 486). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2. **3-Oxo-2-methyl-3-phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Benzoyl-crotonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure**  $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  (H 733). B. Entsteht in geringer Menge neben  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure (s. u.) bei der Reaktion von Citraconsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. H 733) (MAYER, STAMM, B. 56, 1432); BOGERT, RITTER (Am. Soc. 47, 529) erhielten bei dieser Reaktion nur  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100—102° (M., Sr.).

3. **4-Oxo-1-phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(3),  $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -formyl-propionsäure, Styrylmalonaldehydsäure bzw. 4-Oxy-1-phenyl-butadien-(1,3)-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Oxymethylen- $\beta$ -benzyliden-propionsäure**  $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von Styrylessigsäure-äthylester mit Ameisensäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther unter Kühlung (v. AUWERS, MÜLLER, J. pr. [2] 109, 160). — Braunes Öl. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — Einw. von konz. Schwefelsäure: v. AU., J. pr. [2] 109, 131.

4. **1-Oxo-1-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure**  $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Citraconsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BOGERT, RITTER, Am. Soc. 47, 533; vgl. MAYER, STAMM, B. 56, 1432). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 150° (M., St.), 153° (korr.) (B., R.). Leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, schwerer in Wasser (B., R.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (M., St.). Gibt beim Kochen mit Bariumhydroxyd Acetophenon. Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man einen blaßgelben, in Chloroform löslichen Niederschlag (B., R., Am. Soc. 46, 2878).

5. 4-[ $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -butenyl]-benzol-carbonsäure-(1), 4-[ $\beta$ -Acetyl-vinyl]-benzoessäure,  $\beta$ -Acetyl-styrol-carbonsäure-(4), Benzylidenacetone-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. In sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Xylol an einer Platinanode in 2n-Schwefelsäure + Aceton bei ca. 18° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Heft* 9, 1100). Beim Aufbewahren von Terephthalaldehydsäure mit Aceton in stark verdünnter Natronlauge (F., R.). — Bläßgelbe Nadeln (durch Vakuumsublimation). F: 143—145°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Wasser. Löst sich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Bariumsalz  $Ba(C_{11}H_9O_3)_2$ . Gelbliche Blättchen. Leicht löslich.

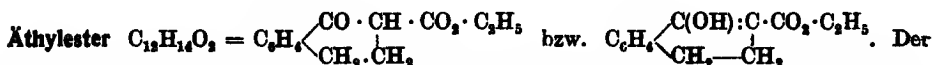
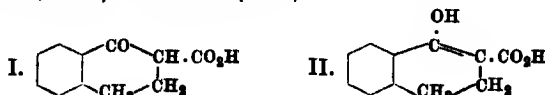
6. 1-Oxo-3-p-tolyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), 4-Methyl-cinnamoyl-amensäure, [4-Methyl-benzyliden]-brenztraubensäure, p-Toluyldien-brenztraubensäure  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Isoamylimid (s. u.) durch Erwärmen mit wenig verd. Salzsäure (SKITA, WULFF, A. 455, 34). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 123°.

Isoamylimid,  $\alpha$ -Isoamylimino- $\beta$ -[4-methyl-benzyliden]-propionsäure  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenztraubensäure und p-Toluylaldehyd-isoamylimid in Alkohol unter Kühlung (SKITA, WULFF, A. 455, 34). — F: 130°. — Liefert bei der Hydrierung mit Platin unter 3 Atmosphären Überdruck in 50%igem Alkohol  $\alpha$ -Isoamyl-amino- $\gamma$ -p-tolyl-buttersäure.

7. 3-Oxo-3-p-tolyl-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -p-Toluyal-acrylsäure  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 734). Zur Bildung aus Toluol und Maleinsäureanhydrid (vgl. H 734) vgl. ODDY, *Am. Soc.* 45, 2156. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Methyl-p-tolyl-keton. Gibt beim Aufbewahren mit konz. Salzsäure  $\alpha$ -Chlor-p-p-toluy-propionsäure, mit Brom in Essigsäure  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -p-toluy-propionsäure.

Methylester  $C_{12}H_{12}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Eisessig). F: 45,5—46°;  $Kp_{115}$ : 240—245° (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2157). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

8. 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Tetralon-(1)-carbonsäure-(2) bzw. 1-Oxy-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxy-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2)  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel I bzw. II. B. Bei milder Verseifung des Äthylesters (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1288). — F: 93° (Zers.).



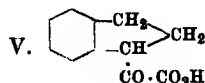
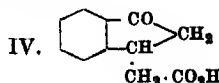
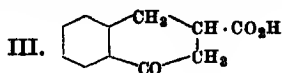
krystallisierte Ester ist der Bromtitration zufolge die Enolform (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1288). — B. Beim Erhitzen von Tetralon-(1)-oxalylsäure-(2)-äthylester (S. 576) im Vakuum auf 180—200°, neben anderen Produkten (H., G.). Bei 6—7 stdg. Erwärmen von  $\gamma$ -[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure-äthylester (E II 9, 631) mit Natrium in Toluol auf 100° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2577). — Krystalle. F: 33° (T.), 34° (H., G.).  $Kp_{15}$ : 183° (T.);  $Kp_{12}$ : 187° (H., G.). — Bei der Hydrierung mit Platin in Eisessig und folgender Verseifung erhält man ein Gemisch von cis- und trans-Dekalin-carbonsäure-(2), außerdem in geringerer Menge trans- $\alpha$ -Dekalon und eine Dekalol-(1)-carbonsäure-(2) (?) vom Schmelzpunkt 198° (S. 19) (H., G., B. 57, 1290). Gibt beim Behandeln mit heißer methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Kalilauge oder mit Natriumäthylat-Lösung in der Hauptsache  $\alpha$ -Tetralon (H., G.). Liefert beim Kochen mit Natrium in Cyclohexanol  $\gamma$ -[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure (H., G.; T.), 1-Oxy-naphthoesäure-(2), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) und 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (H., G.). Gibt beim Kochen mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung 2-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (T.). Beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phenylhydrazinhydrochlorid und etwas konz. Salzsäure auf 150° erhält man 3'.4'-Dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-indol] (Syst. Nr. 3089) (T.). — Kupfersalz. Gelbgrün. F: 196° (H., G.).

9. 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Tetralon-(1)-carbonsäure-(3)  $C_{12}H_{10}O_3$ , Formel III (E I 347). B. Beim Behandeln von Benzylbernsteinsäure oder deren Anhydrid mit konz. Schwefelsäure (ARTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 128, 1764). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf das Dichlorid oder das Anhydrid der Benzylbernsteinsäure in Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, B. 61, 443). Beim Erhitzen von 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.2) (S. 613) über den Schmelzpunkt (A., ST., TH.). — Nadeln (aus Wasser).

F: 144° (v. BR.), 149° (A., ST., TH.).  $Kp_{15}$ : 218—220° (v. BR.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (v. BR.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht Phthalsäure (A., ST., TH.). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (v. BR.).

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ . Dicke Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 175—177° (v. BRAUN, B. 61, 443).

Semicarbazon  $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2H \\ \text{C}:(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  (E I 347). Nadeln. F: 264° (v. BRAUN, B. 61, 443); zersetzt sich bei 261° (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, Soc. 128, 1764). Schwer löslich in Methanol (v. BR.).



10. [3-Oxo-hydrindyl-(1)]-essigsäure, Hydrindon-(1)-essigsäure-(3), 1-Keto-hydrinden-3-essigsäure  $C_{11}H_{10}O_3$ , Formel IV. B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 100° bzw. 150° auf  $\beta$ -Phenyl-glutarsäure (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, Soc. 125, 2189; JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 577), ihr Anhydrid (Sp., St. Th.) oder ihren Äthylester (Sp., St., Th.). Aus  $\beta$ -Phenyl-glutarsäure-chlorid beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther (J., K., Soc. 1928, 578). — Plättchen (aus Wasser), Prismen (aus Benzol oder Petroläther). F: 151° (J., K.), 154,5° (Sp., St., Th.). Die Lösung in überschüssiger Alkallauge wird beim Aufbewahren oder beim Kochen dunkelrot; beim Ansäuern wird die Säure unverändert wieder ausgefällt (Sp., St., Th.). — Liefert beim Erhitzen mit alkal. Permanganat-Lösung Phthalsäure (Sp., St., Th.).

Semicarbazon  $C_{12}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Prismen. F: 268° (Zers.) (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 578). Färbt sich bei 240° dunkel und schmilzt bei 249° unter Zersetzung (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, Soc. 125, 2189).

Methylester  $C_{12}H_{14}O_3 = OC \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Benzol). F: 65° (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 578).

Semicarbazon des Methylesters  $C_{13}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 152° (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 578).

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_3 = OC \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Viscose Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 194° bis 200° (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 578).

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{14}H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 131—132° (JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 578).

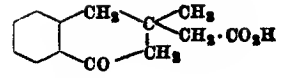
11. Hydrinden-oxalylsäure-(1),  $\alpha$ -Hydrindylglyoxylsäure  $C_{11}H_{10}O_3$ , Formel V. 1.2.3-Tribrom-hydrinden-oxalylsäure-(1)-äthylester, [1.2.3-Tribrom-hydrindyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester  $C_{13}H_{11}O_3Br_3 = BrHC \begin{matrix} \text{CHBr} \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix} > CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von Indenoxalylsäure-äthylester (S. 510) mit 2 Mol Brom in Chloroform (WISLICENUS, HENTRICH, A. 486, 23). — Krystalle (aus Benzin). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung.

12. 2-Oxo-1-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1), 1-Methyl-hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)  $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2H) \end{matrix} > CO$ .

Äthylester  $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters in siedendem Alkohol (PERKIN, TITLEY, Soc. 121, 1569). — Gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{25}$ : 178—179° (geringe Zersetzung). Unlöslich in Alkallauge. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — Ist gegen Säuren sehr beständig. Beim Behandeln mit 15%iger methyllkoholischer Kalilauge entsteht o-Phenylen-essigsäure- $\alpha$ -propionsäure. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 175—176°.

Semicarbazon des Äthylesters  $C_{14}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. F: 200° (Zers.) (PERKIN, TITLEY, Soc. 121, 1570).

3. **4-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2), 3-Methyl-tetralon-(1)-essigsäure-(3)**



$C_{15}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicyan-glutarsäure-imid (Syst. Nr. 3369) mit überschüssiger 65%iger Schwefelsäure (KON, STEVENSON, Soc. 119, 90). — Prismen (aus Benzol). F: 155—156° (K., Str.). — Beständig gegen siedende 10%ige Natronlauge (K., Str.). Liefert bei der Einw. von 1%iger alkalischer Permanganat-Lösung bei ca. 10° oder beim Erhitzen mit 50%iger Salpetersäure auf dem Dampfbad das Lacton der 3.3-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure (2) (S. 577.) (K., Str., THORPE, Soc. 121, 660). Beim Erhitzen mit konzentrierter saurer oder alkalischer Permanganat-Lösung erhält man Phthalsäure (K., Str.). — Das Calcium- und das Bariumsalz sind in kaltem Wasser löslich.

Semicarbazon  $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \text{---} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \end{matrix}$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (KON, STEVENSON, Soc. 119, 91).

5. **Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{16}O_3$ .**

1. **2-Methyl-6-phenyl-hexen-(5)-on-(4)-carbonsäure-(3), 4-Oxo-2-methyl-6-phenyl-hexen-(5)-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Cinnamoyl-isovaleriansäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\gamma$ -benzyliden-acetessigsäure**  $C_{14}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Isopropyl-acetessigsäure in verd. Natronlauge (HEILBRON, IRVING, Soc. 1929, 941). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 130—140° in Gegenwart von Kupferpulver Isobutylstyrylketon (E II 7, 307).

2. **1-Benzyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_{14}H_{16}O_3 =$   
 $H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$

Nitril, 1-Benzyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)  $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9 \cdot O \cdot CN$ . *B.* Neben nicht näher beschriebenem 2-Benzyl-1-cyan-cyclohexen-(1) beim Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Cyan-cyclohexanons-(2) mit Benzylbromid in Alkohol (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, A. 441, 88; v. AU., B. 61, 416). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 56—57°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Benzyl-1-cyan-cyclohexanon-(2)-semicarbazon  $C_{14}H_{15}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9 \cdot (:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CN$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (v. AUWERS, BAHR, FRESSE, A. 441, 88).

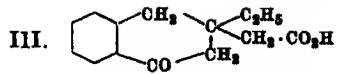
3. **1-[ $\beta$ -Carboxy-propionyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin,  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure,  $\beta$ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-propionsäure,  $\beta$ -1-Tetroyl-propionsäure**  $C_{14}H_{16}O_3$ , Formel I. *B.* Aus dem übersauren Kaliumsalz der  $\beta$ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-isobornsteinsäure  $KC_{15}H_{18}O_5 + C_{14}H_{16}O_3$  (S. 613) beim Erhitzen auf 130—140° (SCHROETER, B. 57, 2028). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\gamma$ -[Tetralyl-(6)]-buttersäure. — Saures Kaliumsalz. Aus der Lösung in wenig Wasser scheidet sich beim Stehen die freie Säure ab.



4. **2-[ $\beta$ -Carboxy-propionyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin,  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure,  $\beta$ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure,  $\beta$ -2-Tetroyl-propionsäure**  $C_{14}H_{16}O_3$ , Formel II. *B.* Bei der Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf Tetralin in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KROLLPFRIFFER, SCHÄFER, B. 56, 628). Aus  $\beta$ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-isobornsteinsäure oder ihrem übersauren Kaliumsalz durch Erhitzen auf 130—140° (SCHROETER, B. 57, 2016). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 121—122° (KR., SCH.; SOHR.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform (SCHR.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\gamma$ -[Tetralyl-(6)]-buttersäure (KR., SCH.; SOHR.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Lacton der Enolform  $C_{10}H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_2 \\ \diagdown O \end{matrix} CO$  (Syst. Nr. 2465) (SCHR.). — Saures Kaliumsalz  $KC_{14}H_{15}O_3 + C_{14}H_{16}O_3$ . Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 125° (SCHR.). Leicht löslich in Wasser; aus der Lösung scheidet sich die freie Säure ab. — Silbersalz. Schwer löslich (SCHR.).



5. **4-Oxo-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2), 3-Äthyl-tetralon-(1)-essigsäure-(3)**  $C_{16}H_{18}O_3$ , Formel III. *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -benzyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure-imid mit überschüssiger 65%iger Schwefelsäure (KON, STEVENSON, *Soc.* 119, 91). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). *F:* 79°. — Liefert beim Oxydieren mit saurer Kaliumpermanganat-Lösung Phthalsäure. — Das Calcium- und das Bariumsalz sind leicht löslich in Wasser.



Semicarbazon  $C_{16}H_{19}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln (aus Alkohol). *F:* 210° (KON, STEVENSON, *Soc.* 119, 92).

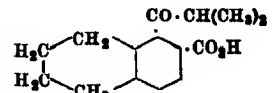
## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{18}O_3$ .

1.  **$\beta$ -[2-Oxo-cyclohexyl]- $\beta$ -phenyl-propionsäure, 2-Oxo- $\beta$ -phenyl-oktahydroximsäure**  $C_{16}H_{18}O_3 = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ -[2-Oxo-cyclohexyl]- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure auf 140° (VORLÄNDER, KUNZE, *B.* 59, 2084). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 127—128° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und in Alkalilauge. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid ein dunkelgelbes Öl (Anhydrid?), das beim Erwärmen mit Alkali langsam die Säure regeneriert.

Methylester  $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5O \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Nadeln (aus Methanol). *F:* 96° bis 97° (korr.) (VORLÄNDER, KUNZE, *B.* 59, 2084). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Äthylester  $C_{17}H_{22}O_3 = C_2H_5O \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5$ . Nadeln (aus Äther), Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F:* 74—75° (korr.) (VORLÄNDER, KUNZE, *B.* 59, 2084). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Aufbewahren mit Natrium in Benzol oder beim Behandeln mit Natriumäthylat in absoluter ätherischer Lösung erhält man ein dickes, gelbes Öl, das mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gibt.

2. **1-Isobutyryl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 5-Isobutyryl-tetralin-carbonsäure-(6), 1-Isobutyryl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2)**  $C_{18}H_{20}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-4.5-cyclohexeno-hydrinden (E II 7, 659) mit 50%iger Kalilauge (FLEISCHER, SIEFERT, *A.* 422, 288; *B.* 58, 1256). — Nadeln (aus Ligroin). *F:* 120°. — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.



## 7. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{20}O_3$ .

**1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konstitution vgl. SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.*

182, 791; *A. ch.* [10] 8, 22. — *B.* Aus dem Amid beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder Kalilauge oder besser mit 10%iger Salzsäure (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 884; *S.-L., A. ch.* [10] 8, 27, 31). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F:* 169—170°. Zeigt in Alkohol keine beobachtbare Drehung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid bei längerem Erhitzen. —  $\text{AgC}_{16}H_{20}O_3$ . Pulver. Schwärzt sich am Licht.

Amid  $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Camphernitrilsäure-methylester (E II 9, 537) in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Bromwasserstoffsäure (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 883; *S.-L., A. ch.* [10] 8, 22, 26). Aus dem Nitril (s. u.) durch Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (*S.-L., C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 31). — Blättchen, (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Erweicht bei 120° und schmilzt bei 172—175° (H., *S.-L.*).  $[\alpha]_D^{25} = +44,9^\circ$  (Alkohol;  $c = 5$ ) (H., *S.-L.*). Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol (H., *S.-L.*).

Oxim des Amids  $C_{16}H_{21}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 194—196° (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 884; *S.-L., A. ch.* [10] 8, 27, 31).

Nitril, 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopentan  $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Camphernitrilsäure-chlorid (E II 9, 538) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 29). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 58—59°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Oxim des Nitrils  $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ . Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F:* 152—153° (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 8, 30).

8. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{22}O_3$ .

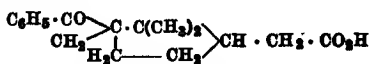
1. **1.2.2-Trimethyl-3-phenacyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzoylcampholsäure**  $C_{17}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (H 740). B. Aus

3-[ $\alpha$ -Oxy-benzyliden]-d-campher (E II 7, 661) bei mehrstündigem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 195—200°, mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 200—220° oder mit Salzsäure und Eisessig auf 200—210° (HALLER, PALFRAY, C. r. 178, 1650). Neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Erhitzen von 3-[ $\alpha$ -Benzoyloxy-benzyliden]-d-campher (E II 9, 135) mit Natriumäthylat-Lösung auf 200—220° (H., P., C. r. 178, 1651). — F: 163°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +69,9° (Methanol).

Methylester  $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 740). B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (HALLER, PALFRAY, C. r. 178, 1651). Zur Bildung aus Cyanampholsäure-methylester (E II 9, 543) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (H 740 bei der Säure) vgl. s. H., SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 180, 885.

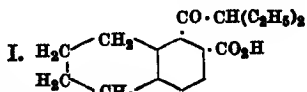
Semicarbazon des Methylesters  $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 740). F: 220° (HALLER, PALFRAY, C. r. 178, 1651).

2. **1.1.2-Trimethyl-2-benzoyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentylessigsäure**  $C_{17}H_{22}O_3$ , s. nebenstehende Formel.



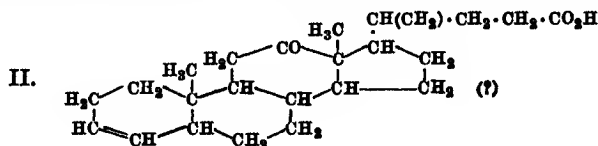
Nitril, 1.1.2-Trimethyl-5-cyanmethyl-2-benzoyl-cyclopentan  $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_5H_9(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten aus Cyanampholsäure-methylester (E II 9, 543) bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 180, 885). — Tafeln (aus siedendem Alkohol). F: 140—141°. — Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid.

3. **1-Diäthylacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 5-Diäthylacetyl-tetralin-carbonsäure-(6), 1-Diäthylacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2)**  $C_{17}H_{22}O_3$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 2.2-Diäthyl-4.5-tetramethylen-indandion-(1.3) (E II 7, 662) mit 50%iger Kalilauge (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEMANN, B. 58, 1171; FLEISCHER, SIEFERT, A. 422 298; B. 58, 1258). — Blättchen (aus Ligroin). F: 134—135° (FL., S.), 135° (v. BR., K., SCH.). — Tritt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung nicht in Reaktion (FL., S.).



9. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{36}O_3$ .

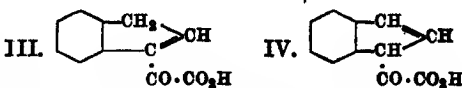
12-Oxo- $\Delta^3$ -cholensäure (?)  $C_{24}H_{36}O_3$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



f) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_3$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{16}O_3$ .

**Inden-oxalylsäure-(1 oder 3), [Indenyl-(1 oder 3)]-glyoxylsäure, Indenoxalylsäure**  $C_{11}H_{16}O_3$ , Formel III oder IV bzw. desmotrope Form (H 742). Zur Bildung durch Verseifen des Äthylesters (H 742) vgl. WISLICKNUS, HENTRICH, A. 486, 25. — F: 153—155° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge Inden-carbonsäure-(1 oder 3). Das Natriumsalz gibt mit Schwermetallsalzen braunrote amorphe Fällungen.



Indenoxalylsäure-äthylester  $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_7 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 742). Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 85° (WISLICKNUS, HENTRICH, A. 486, 19 Anm. 2). — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Brom in Chloroform [1.2.3-Tribrom-hydrindyl-(1)-glyoxylsäure-äthylester (S. 506) (W., H., A. 486, 23). Gibt bei gelindem Erwärmen mit wenig Hydrazinhydrat in Alkohol das Hydrat des Indenoxalylsäure-äthylester-hydrazons(?) (S. 511) und geringe Mengen des Hydrats

bis 1297]

des Indenoxalsäure-hydrazid-hydrazons(?) (s. u.); mit 2 Mol Hydrazinhydrat entsteht beim Zusammenschmelzen oder mehrstündigen Erwärmen in Alkohol nur die letzte Verbindung (W., H., A. 436, 23). Beim Erhitzen mit Methyljodid in Kaliumäthylat-Lösung und Kochen des entstandenen Öls mit verd. Schwefelsäure erhält man 1-Methyl-inden (W., H., A. 436, 19). Die Natriumverbindung liefert beim Behandeln mit diazotiertem Anilin in verd. Alkohol 3-Benzolazo-inden-oxalylsäure-(3)-äthylester (?) (Syst. Nr. 2146) (W., H., A. 436, 24). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 69° (W., H., A. 436, 22).

**Indenoxalsäure-äthylester-oxim**  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Gelbes kristallines Pulver (aus Benzol + Benzin). F: 204° (Zers.) (WISLICIENUS, HENTRICH, A. 436, 23).

**Hydrat des Indenoxalsäure-äthylester-hydrazons (?)**  $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(NH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. s. S. 510 bei Indenoxalsäure-äthylester. — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 184° (Zers.) (WISLICIENUS, HENTRICH, A. 436, 23). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote, violett fluoreszierende Lösung, die bei Zusatz von Kaliumdichromat dunkelrotviolett wird.

**Hydrat des Indenoxalsäure-hydrazid-hydrazons (?)**  $C_{11}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(OH)(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  (?). B. s. o. bei Indenoxalsäure-äthylester. — Nadeln (aus Benzol). F: 218° (Zers.) (WISLICIENUS, HENTRICH, A. 436, 23).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$ .

**Cinnamylidenbrenztraubensäure-äthylimid**  $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CH \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus Cinnamyliden-äthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol (SKITA, WULFF, A. 455, 37). — F: 151—152°. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Cinnamylidenbrenztraubensäure. Liefert beim Hydrieren unter 3 Atmosphären Überdruck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in verd. Alkohol 1-Äthylamino-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1).

**Cinnamylidenbrenztraubensäure-isoamylimid**  $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(:N \cdot C_3H_7) \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenztraubensäure und Cinnamyliden-isoamylamin in Alkohol (SKITA, WULFF, A. 455, 37). — Gelb. F: 136—138°. — Empfindlich gegen Licht und Wärme. Liefert beim Hydrieren unter 3 Atmosphären Überdruck in kolloider Platin-Lösung 1-Isamylamino-5-phenyl-pentan-(x)-carbonsäure-(1); bei der Hydrierung in verd. Alkohol unter sonst gleichen Bedingungen entsteht 1-Isamylamino-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1).

## 3. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$ .

1. **2-Oxo-6-phenyl-hexadien-(3,5)-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure**  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Methylester, Allokawain**  $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Cinnamylidenacetyl-acetessigsäure-methylester (S. 579) beim Erwärmen mit Ammoniak (D: 0,91) auf 60°, besser beim Schütteln mit Ammoniak in Äther bei Zimmertemperatur (BORSCH, ROSENTHAL, MEYER, B. 60, 1137; Bo., BLOUNT, B. 63, 2419). Durch kurzes Kochen von Kawa-säure-methylester (S. 220) mit 2,5%iger alkoholischer Salzsäure (Bo., PEITZSCH, B. 62, 372). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 93° (Bo., R., M.; Bo., BL.). — Bei der katalytischen Hydrierung in Methanol entsteht  $\gamma$ -Hydrocinnamyl-acetessigsäure-methylester (Bo., P., B. 62, 373 Anm.). Liefert beim Kochen mit Tetramethylorthosilicat und wenig methylalkoholischer Salzsäure und Verseifen des entstandenen Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge Kawa-säure (Bo., BL.).

2. **5-Oxo-1-phenyl-hexadien-(1,3)-carbonsäure-(4),  $\alpha$ -Cinnamyliden-acetessigsäure**  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2H$ .

**Äthylester,  $\alpha$ -Cinnamyliden-acetessigester**  $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 743; E I 360). Liefert bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol  $\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -acetyl-n-valeriansäure-äthylester (BORSCH, ROTM, B. 54, 2235). Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge eine wachsartige Masse.

## 4. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_2$ .

**2-Benzoyl-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), 2-Benzoyl- $\Delta^4$ -tetrahydrobenzoesäure, 1,4,5,6-Tetrahydro-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{14}O_2 = H_2C : CH : C \cdot CO_2H$

**B.** Beim Erhitzen von [ $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid mit  $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BERLINGOZZI, G. 57, 268). — Ist bei etwa 0° fest, bei Zimmertemperatur pastenartig. — Liefert beim Erhitzen mit Zink und verd. Essigsäure 3-Phenyl- $\Delta^7$ -tetrahydrophthalid. — Silbersalz  $AgC_{14}H_{14}O_2$ .

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{14}O_3$ .

4-Benzoyl-heptadien-(1.6)-carbonsäure-(4)-äthylester, Diallyl-benzoyl-essigsäure-äthylester  $C_{17}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen der Natriumverbindung des Allyl-benzoyl-essigsäure-äthylesters (S. 506) mit Allylbromid auf  $70^\circ$  (BILLON, A. ch. [10] 7, 381). —  $Kp_3$ :  $168^\circ$ .

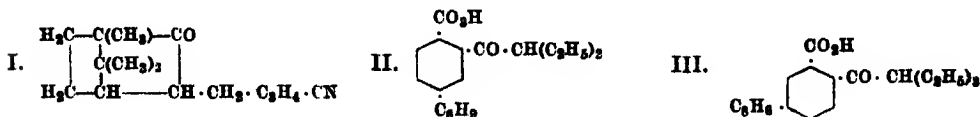
6. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{20}O_3$ .

1.1.6-Trimethyl-4-benzyliden-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester  $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C \begin{array}{l} \text{---} CH_2 \text{---} \\ \text{---} CH \text{---} \end{array} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äther auf dem Wasserbad (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1805). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{1,75}$ :  $180^\circ$ .

1.1.6-Trimethyl-4-benzyliden-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C \begin{array}{l} \text{---} CH_2 \text{---} \\ \text{---} CH \text{---} \end{array} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester (BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE, B. 60, 1806). —  $Kp_{0,2}$ :  $150\text{—}155^\circ$ . Löslich in Äther.

7. Oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{22}O_3$ .

1.7.7-Trimethyl-3-[4-cyan-benzyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Cyan-benzyl]-d-campher  $C_{18}H_{21}ON$ , Formel I. B. Aus 3-[4-Amino-benzyl]-d-campher durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (HALLER, BOUDIN, A. ch. [9] 17, 22). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F:  $145^\circ$ . Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform.  $[\alpha]_D$ :  $+334,5^\circ$  (Chloroform;  $c = 1,9$ ).

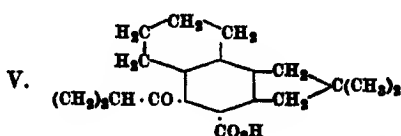
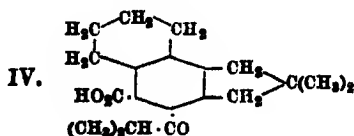
8. Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{24}O_3$ .

1. 4 (oder 5)-[ $\Delta^x$ -Cyclohexenyl]-2-diäthylacetyl-benzoesäure  $C_{19}H_{24}O_3$ , Formel II oder III. B. Neben der folgenden Verbindung bei längerem Kochen von 1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-5-[ $\Delta^x$ -cyclohexenyl]-hydrinden (E II 7, 669) mit 50%iger Kalilauge (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 315). — Grünstichiges Krystallpulver (aus Chloroform). F:  $198^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin.

2. 5 (oder 4)-[ $\Delta^x$ -Cyclohexenyl]-2-diäthylacetyl-benzoesäure  $C_{19}H_{24}O_3$ , Formel III oder II. B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — F:  $98\text{—}100^\circ$  (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 316). Leicht löslich in Ligroin.

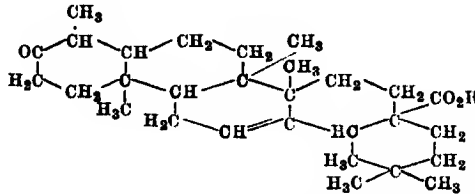
9. Oxo-carbonsäuren  $C_{30}H_{28}O_3$ .

2.2-Dimethyl-7 (oder 6) - isobutyryl-4.5-tetramethylen-hydrinden-carbonsäure-(6 oder 7)  $C_{30}H_{28}O_3$ , Formel IV oder V. B. Beim Kochen von 2.2-Dimethyl-4.5-[ $\beta$ . $\beta$ -dimethyl-trimethylen]-6.7-tetramethylen-indandion-(1.3) (E II 7, 669) mit 50%iger Kalilauge (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 291; B. 53, 1257). — Nadeln (aus Chloroform). F:  $181^\circ$ . Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.



10. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{44}O_2$ .

**Hedragonsäure (Hedragon)**, „Alsapogeninsäure“  $C_{20}H_{44}O_2$ , s. untenstehende Formel. Zur Benennung, Zusammensetzung und Konstitution vgl. JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 642; J., FLECK, *J. biol. Chem.* 88 [1930], 153; KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 6 [1932], 186, 188; 7 [1933], 2, 13; K., *Acta phytoch.* 8 [1934/35], 219 Anm.; vgl. auch die Angaben bei Hederagenin (S. 305). — B. Durch Oxydation von Gypsogenin (S. 696) mit Chromtrioxyd



in Eisessig + konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Wasser (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 787; RUIZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 300, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256° (KA., Mitarb.), 254—256° (RU., GIA.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +115,8° (Chloroform; c = 1) (KITASATO, *Acta phytoch.* 8 [1934/35], 219). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, Petroläther und warmem Eisessig, unlöslich in Wasser (KA., Mitarb.). — Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Zink in Eisessig und konz. Salzsäure Krystalle<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 314° (löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol; beständig beim Kochen mit Natronlauge) (KA., LIER, *Helv.* 9, 29). Beim Vorreiben mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure erhält man unter Abspaltung von Kohlenoxyd Nadeln vom Schmelzpunkt 306° (leicht löslich in heißem Eisessig und kaltem Benzol, schwer in Alkohol) (KA., L.). — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure eine tiefrote Färbung (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 787).

**Methylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{40}O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Hederagenin-methylester (S. 307) in Chloroform beim Behandeln mit Chromschwefelsäure in eisessiger Lösung unterhalb 28°, neben Hedragenondisäure-monomethylester (S. 614) (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645, 647). Durch Oxydation von Hedragonsäure-monomethylester (S. 365) mit Chromschwefelsäure in eisessiger Lösung (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 648). — Tafeln (aus Aceton). F: 208° bis 210° (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 648), 204,5° (KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 6 [1932], 216).  $[\alpha]_D^{25}$ : +87° (Pyridin; c = 1) (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 648);  $[\alpha]_D^{25}$ : +102,2° (Chloroform; c = 2) (K., *Acta phytoch.* 8 [1934/35], 219). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Aceton, Methanol und Eisessig (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 648). — Versetzt man eine auf 40° erwärmte Lösung von Hedragonsäure-methylester in Eisessig mit Chromschwefelsäure, so erhält man Ketohedragonsäure-methylester (S. 580) und Oxyhedragonsäure-methylester (S. 694) (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 650, 651; vgl. KITASATO, *Acta phytoch.* 7 [1933], 180; C. 1934 I, 2766). Gibt bei  $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig Hedragonsäure-methylester (E II 9, 448); bei längerem Kochen erfolgt eine weitere Umwandlung (vermutlich Isomerisierung) (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 649; TSUDA, ICHIKAWA, B. 72 [1939], 722). Ist gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 648).

**Oxim des Methylesters**  $C_{20}H_{41}O_2N = HO \cdot N : C_{18}H_{43} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 198° (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 648). [KOBEL]

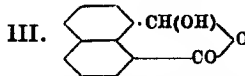
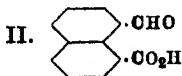
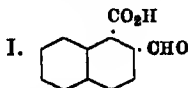
g) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_2$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{20}O_2$ .

1. **2-Formyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Formyl-naphthoesäure-(1). Naphthaldehyd-(2)-carbonsäure-(1)**  $C_{12}H_{20}O_2$ , Formel I auf S. 514. B. Durch Einw. von Chlor auf 2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) bei 150—170° unter Belichtung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Calciumcarbonat und Wasser (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 576). — Blättchen (aus Xylol). F: 176°. Sehr schwer löslich in Wasser.

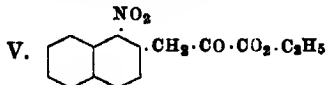
**Oxim**  $C_{12}H_{19}O_2N = HO \cdot N : CH \cdot C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$ . Schmilzt unsharf bei 215° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 576).

<sup>1)</sup> Vielleicht Hedragenlacton (Oxydihydrohedragonsäurelacton)  $C_{20}H_{40}O_2$ ? (BEILSTEIN-Redaktion). Vgl. ähnliche Reaktionen der Oleanonsäure bei KUWADA, MATSUKAWA, C. 1934 II, 2536; KITASATO, C. 1935 II, 1376; s. aber auch JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Ch.* 69, 651.

2. *8-Formyl-naphthalin-carbonsäure-(1)*, *8-Formyl-naphthoesäure-(1)*, *Naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(8)*, *Naphthalaldehydsäure* bzw. *Oxy-naphthalid*  $C_{13}H_{10}O_3$ , Formel II bzw. III (H 746; E I 351). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad 3-Äthyl-naphthalid (Syst. Nr. 2466) (MAYER, SCHÄFER, ROSEN-BACH, *Ar.* 1929, 574).



4 (oder 5)-Nitro-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(8), Nitronaphthalaldehydsäure  $C_{12}H_9O_3N$ , Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-acenaphthenchinon mit 30%iger Kalilauge auf 50—60° (MAYER, KAUFMANN, *B.* 53, 297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 245—247°.



## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3$ .

1. *α-Oxo-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure*, *β-Naphthylbrenztraubensäure*  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (zwei desmotrope Form.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-Äthylester  $C_{15}H_{13}O_3N$ , Formel V bzw. desmotrope Form. Die alkoh. Lösung enthält im Gleichgewicht ca. 58% Enol (Bromtitration) (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* 436, 63).

a) Ketonform. *B.* Aus der Verbindung mit Natriumdisulfit (s. u.) durch Erwärmen mit Wasser auf 50—65° oder durch Behandeln mit verd. Salzsäure (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* 436, 63, 66). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. — Geht beim Erwärmen oder Aufbewahren in Alkohol in das Gleichgewichtsgemisch (s. u.) über.

b) Enolform. *B.* Bei vorsichtiger Behandlung des Kaliumsalzes mit konz. Schwefelsäure in Äther unter Eiskühlung (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* 436, 66). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 135°. — Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft. Lagert sich beim Erwärmen in Äther + Petroläther in das Gleichgewichtsgemisch (s. u.) um.

c) Gleichgewichtsgemisch. *B.* Bei der Kondensation von 1-Nitro-2-methyl-naphthalin mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart der berechneten Menge alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung (vgl. E I 351 bei der Säure) (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* 436, 65). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: ca. 102° (W., M., *A.* 436, 65). — Liefert beim Behandeln mit 15%igem Wasserstoffperoxyd in alkoh. Kalilauge [1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure (W., M., *A.* 436, 65). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure erhält man 6.7-Benzo-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (W., M., *A.* 436, 68). Das Kaliumsalz gibt mit Dimethylsulfat in Aceton *α*-Methoxy-*β*-[1-nitro-naphthyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (S. 222) (W., M., *A.* 436, 67). Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht *α*-Benzoyloxy-*β*-[1-nitro-naphthyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (S. 222) (W., M., *A.* 436, 67). Liefert mit Phenylisocyanat ein zersetzliches gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 150° (W., M., *A.* 436, 64). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol auf 100—110° 2-Oxo-3-[1-nitro-naphthyl-(2)-methyl]-benzo-1.4-oxazin (W., M., *A.* 436, 68). — Wird durch Eisenchlorid intensiv braungelb gefärbt. — Kaliumsalz. Rot (W., M., *A.* 436, 64). — Kupfersalz  $Cu(C_{15}H_{13}O_3N)_2$ . Braun. F: 182° (W., M., *A.* 436, 65). Verfärbt sich beim Aufbewahren. — Verbindung mit Methanol  $C_{15}H_{13}O_3N + CH_3 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen des Esters (Gleichgewichtsgemisch) mit Methanol (W., M., *A.* 436, 67). Bräunliche Krystalle. F: 76°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Gibt die Eisenchloridreaktion in Alkohol oder Aceton erst nach einiger Zeit. — Verbindung mit Natriumdisulfit  $C_{15}H_{13}O_3N + NaHSO_3$ . *B.* Entsteht bei der Einw. von Natriumdisulfit auf den Ester in Alkohol (W., M., *A.* 436, 66). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt ungereinigt zwischen 130° und 140°.

2. *β-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-propionsäure*, *α-Naphthyl-formyl-essigsäure* bzw. *β-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-acrylsäure*, *Oxymethylen-α-naphthyl-essigsäure*  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 352). Gibt beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure *β*-Oxy-*α*-[naphthyl-(1)]-propionsäure und deren nicht näher beschriebenen Äthylester, der bei der Destillation im Vakuum und folgenden Verseifung mit alkoh. Natronlauge *α*-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure liefert (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 70, 76).

$\alpha$ -Naphthyl-formyl-acetonitril bzw. Oxymethylen- $\alpha$ -naphthyl-acetonitril  $C_{10}H_7ON = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CN$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CN$ . Liegt in alkoh. Lösung als Enol vor (Bromtitration) (WISLIGENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 486, 73). — B. Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Naphthylacetonitril mit Ameisensäureäthylester in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung unter Kühlung (WISLIGENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 486, 72). — Undeutlich kristalline Masse (aus Benzol). F: 130°. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. Riecht schwach nach Blausäure. — Das Phenylurethan  $C_{10}H_7O_2N_2$  schmilzt bei 158—159° (Zers.). — Kaliumsalz  $KC_{10}H_7ON$ . Blaßgelbes Pulver. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiert neutral; in verdünnter wäßriger Lösung tritt Hydrolyse ein. Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine rotviolette Färbung. — Kupfersalz. Braun. Amorph.

Oxim des  $\alpha$ -Naphthyl-formyl-acetonitrils  $C_{10}H_7ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot CH:N \cdot OH$ . Blaßbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111° (WISLIGENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 486, 74). Leicht löslich in Alkohol.

Semicarbazon des  $\alpha$ -Naphthyl-formyl-acetonitrils  $C_{10}H_7ON_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173° (WISLIGENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 486, 74).

3.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-propionsäure,  $\beta$ -Naphthyl-formyl-essigsäure bzw.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-acrylsäure, Oxymethylen- $\beta$ -naphthyl-essigsäure  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 352). Liefert beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Kalilauge  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(2)]-propionsäure (WISLIGENUS, RIETHMÜLLER, A. 486, 87). Bei längerem Aufbewahren mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol entsteht 1-Phenyl-4-[naphthyl-(2)]-pyrazolon-(5). — Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmilzt bei 115—118°.

$\beta$ -Naphthyl-formyl-acetonitril bzw. Oxymethylen- $\beta$ -naphthyl-acetonitril  $C_{13}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CH(CHO) \cdot CN$  bzw.  $C_{10}H_7 \cdot C:(CH \cdot OH) \cdot CN$ . Liegt in alkoh. Lösung als Enol vor (Bromtitration) (WISLIGENUS, RIETHMÜLLER, A. 486, 82). — B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Naphthylacetonitril mit Ameisensäureäthylester in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung (WISLIGENUS, RIETHMÜLLER, A. 486, 84). — Blättchen (aus Benzol). F: 181—182° (W., R., A. 486, 84). — Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entstehen bromhaltige Krystalle vom Schmelzpunkt 162—164° (W., R., A. 486, 86). Liefert beim Behandeln mit 2 Atomen Jod in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge  $\alpha, \beta$ -Di- $\beta$ -naphthyl- $\alpha, \beta$ -dicyan-äthylen (E II 9, 699); bei der Einw. von 1 Atom Jod auf die methylalkoholische Lösung des Kaliumsalzes erhält man wenig  $\alpha, \alpha'$ -Di- $\beta$ -naphthyl-bernsteinsäure-dinitril (E II 9, 697) (W., R., A. 486, 86, 87). Das Kaliumsalz liefert mit überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid in Wasser unter Eiskühlung Naphthoyl-(2)-ameisensäure-nitril-phenylhydrazon (W., R., A. 486, 85). — Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blaugrüne, mit größeren Mengen eine dunkelgrüne Färbung; bei Zusatz von Natriumacetat schlägt die Farbe in Violett um (W., R., A. 486, 84). — Das Phenylurethan  $C_{10}H_7O_2N_2$  schmilzt bei 178° (Zers.) (W., R., A. 486, 85). — Kaliumsalz. Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzigglaue Färbung (W., R., A. 486, 84). — Verbindung mit Natriumdisulfit. Krystalle. Zersetzt sich leicht in wäßriger Lösung (W., R., A. 486, 84).

Oxim des  $\beta$ -Naphthyl-formyl-acetonitrils  $C_{13}H_9ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot CH:N \cdot OH$ . Blättchen (aus verd. Methanol). F: 135—136° (WISLIGENUS, RIETHMÜLLER, A. 486, 85). — Zersetzt sich leicht, besonders in der Wärme.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$ .

1. 3-Oxo-3-[naphthyl-(1)]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[naphthyl-(1)]-buttersäure,  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-propionsäure  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 353). B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-isobornsteinsäure über 158° (KROLLPFRITZER, SCHÄFER, B. 56, 629; SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 656). — Krystalle (aus Benzol). F: 131—132° (KR., SCHÄ.; SCHR., M., H.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff  $\gamma$ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (SCHR., M., H.).

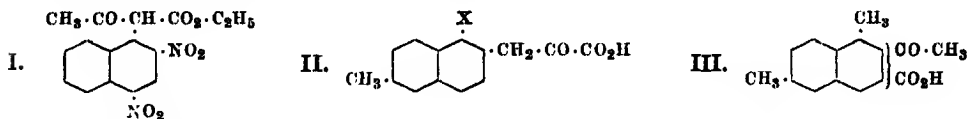
2. 3-Oxo-3-[naphthyl-(2)]-propan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[naphthyl-(2)]-buttersäure,  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-propionsäure  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 353). B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-isobornsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 657). — Krystalle (aus Benzol). F: 174°. Schwer löslich in Äther und Benzol.

3. 2-Oxo-1-[naphthyl-(1)]-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-buttersäure,  $\alpha$ -[Naphthyl-(1)]-acetessigsäure  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-acetessigsäure-äthylester  $C_{16}H_{14}O_7N_2$ , Formel I. B. Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Natriumacetessigester in siedendem Äther (VESSELY, PASTAK, Bl. [4] 87, 1446). — Prismen (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in Äther, Eisessig und Essigester. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und verd. Schwefelsäure [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-aceton (E II 7, 340).

4.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[6-methyl-naphthyl-(2)]-propionsäure, [6-Methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure  $C_{14}H_{12}O_3$ , Formel II (X = H).

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure  $C_{14}H_{11}O_5N$ , Formel II (X = NO<sub>2</sub>). B. Beim Kochen von 1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin und Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung und Verseifen des erhaltenen Äthylesters durch verd. Natronlauge (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure, mit Permanganat in alkal. Lösung 1-Nitro-6-methyl-naphthoesäure-(2). Bei der Reduktion mit Eisen (II)-sulfat in verd. Ammoniak erhält man 5'-Methyl-[benzo-1'·2':6.7-indol]-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3263). Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge 1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin und wenig [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-acetaldehyd. Gibt mit Natriumnitrit in heißer verdünnter Salzsäure [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-acetonitril.



Oxim  $C_{14}H_{11}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 176° (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282).

Methylester  $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Braune Nadeln (aus Ligroin). F: 119° (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282).

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$ .

1. 3-Oxo-1-[naphthyl-(1)]-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]- $\alpha$ -acetyl-propionsäure,  $\alpha$ -[Naphthyl-(1)-methyl]-acetessigsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 1-Brom-methyl-naphthalin mit Natriumacetessigester in Benzol, neben anderen Produkten (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1842). —  $Kp_{15}$ : 204,5—206°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 1- $\alpha$ -Naphthylbutanon-(3) und geringere Mengen  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]-propionsäure.

2. 3-Oxo-1-[naphthyl-(2)]-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]- $\alpha$ -acetyl-propionsäure,  $\alpha$ -[Naphthyl-(2)-methyl]-acetessigsäure  $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 2-Brom-methyl-naphthalin mit Natriumacetessigester in absol. Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1854). —  $Kp_{15}$ : 218—220°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1- $\beta$ -Naphthylbutanon-(3) und  $\beta$ -[Naphthyl-(2)]-propionsäure.

3. 1.6-Dimethyl-4 (oder 2)-acetyl-naphthalin-carbonsäure-(2 oder 4 oder 7)  $C_{15}H_{14}O_3$ , Formel III. B. Aus 1.6-Dimethyl-4(oder 2)-acetyl-naphthalin-dicarbonensäure-(2.7 oder 4.7) (S. 616) durch Erhitzen auf 350° (FRIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 206). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Ligroin und Wasser.

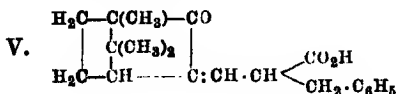
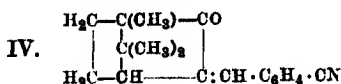
#### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_3$ .

1.7.7-Trimethyl-3-[4-cyan-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Cyan-benzyliden]-4-campher  $C_{18}H_{18}ON$ , Formel IV. B. Beim Diazotieren von 3-[4-Amino-benzyliden]-d-campher und anschließenden Behandeln mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (HALLEB, BOUDIN, A. ch. [9] 17, 16). — Bernsteingelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 162°.  $Kp_{15}$ : 251° (geringe Zersetzung). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform.  $\alpha]_D$ : +425° (Chloroform; c = 0,8).



6. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{24}O_3$ .

1.7.7-Trimethyl-3-[ $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -carboxy-propyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[ $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -carboxy-propyliden]-d-campher,  $\alpha$ -Methylen-d-campher- $\alpha$ -benzylessigsäure  $C_{20}H_{24}O_3$ , Formel V. B. Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit siedender konzentrierter Salzsäure und Eisessig (RUPF, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1065). — Krystalle. F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Benzin. — Liefert bei der Vakuumdestillation 3-[ $\gamma$ -Phenyl-propyliden]-d-campher. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich.



Äthylester  $C_{22}H_{26}O_3 = C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Beim Erwärmen von

3-Chlormethylen-d-campher mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylesters in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPF, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1065). — Blaßgelbes, dickflüssiges Öl von aromatischem Geruch.  $KP_{12}$ : 226—228°. [BÄRMANN]

h) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_3$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_3$ .

1.  $\alpha$ -Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), Benzophenon-carbonsäure-(2), 2-Benzoyl-benzoessäure  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (H 747; E I 355). B. Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoesäure und Chrompulver (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 514, 517; C. 1929 I, 501). Durch Erhitzen des Nitrils (S. 518) mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 150° (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 624). Zum Mechanismus der Bildung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. McMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2055; CH. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminiumchloride in Organic Chemistry* [New York 1941], S. 513. — Zur Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. H 747) vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 495447; C. 1931 I, 1675; *Frdl.* 16, 376; THOMAS, S. 519, 522; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGFY, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 215; P. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 3. Aufl. [New York 1947], S. 770; R. E. KIRK, D. F. OTTNER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 1 [New York 1947], S. 945; Bd. 2 [New York 1948], S. 474. — 2-Benzoyl-benzoessäure geht beim Erhitzen mit Nickel, Eisen oder besser Kupfer bzw. Kupfer-2-benzoyl-benzoat auf 250—270° bis zum Aufhören der Kohlendioxidentwicklung fast vollständig in Benzophenon über; oberhalb 280° entsteht daneben Anthrachinon (DOUGHERTY, *Am. Soc.* 50, 572). Geschwindigkeit der Kondensation zu Anthrachinon in 96%iger Schwefelsäure bei 65°, 75° und 85°: GLEASON, DOV., *Am. Soc.* 51, 311. 2-Benzoyl-benzoessäure kondensiert sich ferner zu Anthrachinon beim Erhitzen mit Fluorsulfonsäure auf 100° (I. G. Farbenind., D. R. P. 464087; C. 1928 II, 1387; *Frdl.* 16, 460) und beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd und Quarzsand oder Schmirgelpulver auf 140° (SCHOLL, TÄNZER, A. 483, 177 Ann. 3). Liefert bei der Nitrierung außer 3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (vgl. H 748) noch 2'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 521) (AGFA, D. R. P. 258343; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 566). Gibt bei längerer Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther 3,3-Diphenyl-phthalid (Syst. Nr. 2471) (CHAMBERLAIN, DULL, *Am. Soc.* 50, 3091). — Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_2\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{AlCl}_2 + \text{AlCl}_3$  (?) B. Entsteht als Zwischenprodukt bei der Bildung von 2-Benzoyl-benzoessäure aus Phthalsäure-anhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Mc MULLEN, *Am. Soc.* 44, 2055, 2056). Unlöslich. Gibt beim Erhitzen mit Toluol und wenig Acetanhydrid auf 100° 3-Phenyl-3-p-tolyl-phthalid (Mc M., *Am. Soc.* 44, 2057); beim Kochen mit Naphthalin und Acetanhydrid in Benzol entstehen 3-Phenyl-3- $\beta$ -naphthyl-phthalid, wenig 3-Phenyl-3- $\alpha$ -naphthyl-phthalid und wenig 2-Benzoyl-benzoessäure; beim Erwärmen mit Anthracen und Acetanhydrid in Benzol auf 70° erhält man neben viel 2-Benzoyl-benzoessäure und Harz geringe Mengen gelblicher Krystalle vom Schmelzpunkt 171—173° und bräunlicher Krystalle vom Schmelzpunkt 280—283° (wahrscheinlich Phenyl-anthryl-phthalide) (Mc M.).

2-Benzoyl-benzoessäure-methylester  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$  (H 748; E I 355). B. Durch Umsetzung von Phthalsäure-methylester-chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, anfangs bei 10°, später bei 80° (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1921).

2-Benzoyl-benzoessäure-äthylester  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6H_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (H 749; E I 356). Bleibt bei längerem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Bariumcarbonat in Alkohol unverändert und geht erst beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120—130° oder bei mehr-

tägigem Aufbewahren mit Hydroxylaminhydrochlorid in kalter alkoholischer Alkalilauge teilweise in das Anhydrid des 2-Benzoyl-benzoesäure-oxims  $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad O \end{matrix}$  (Syst. Nr. 4283) über (MEISENHAIMER, MEIS, *B.* 57, 294). Liefert beim Kochen mit 1 Mol Kaliumäthylat-Lösung und 1 Mol Benzoylanid  $\alpha$ -Phenyl-2-benzoyl-benzoylacetonitril (WISLJENUS, ETCHEBT, MARQUARDT, *A.* 486, 95).

**[\beta-Benzoyl-acrylsäure] - [2-benzoyl-benzoesäure] - anhydrid**  $C_{24}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\beta$ -benzyliden-propionsaurem Natrium in Gegenwart eines großen Überschusses von 2-benzoyl-benzoesaurem Natrium mit Jod-Kaliumjodid in verd. Sodalösung (CATTELAINE, *Bl.* [4] 41, 353, 354). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 114—115°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

**2-Benzoyl-benzoesäure - [\beta-brom-äthylamid]**  $C_{16}H_{14}O_2NBr = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . Vgl. 2-[\beta-Brom-äthyl]-1-oxy-1-phenyl-isoindolinon-(3)  
 $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Syst. Nr. 3239.

**2-Benzoyl-benzoesäure - [\gamma-brom-propylamid]**  $C_{17}H_{16}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . Vgl. 2-[\gamma-Brom-propyl]-1-oxy-1-phenyl-isoindolinon-(3)  
 $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Syst. Nr. 3239.

**2-Benzoyl-hippursäure**  $C_{16}H_{12}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  
 $C_6H_4 \begin{matrix} C(N \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(C_6H_5)(OH) \end{matrix} O$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben ihrem Äthylester und anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalylglycinäthylester (Syst. Nr. 3214) in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Eisessig (BETTZICHE, MENGER, WOLF, *H.* 160, 272, 286). Durch Hydrolyse des Äthylesters (B., M., W.). — Tafeln (aus Aceton). *F.*: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser. — Läßt sich mit alkob. Salzsäure nicht verestern. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Benzoyl-benzoesäure und Glycin.

**2-Benzoyl-hippursäure-äthylester**  $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  
 $C_6H_4 \begin{matrix} C(N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(C_6H_5)(OH) \end{matrix} O$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Kristalle (aus Aceton). *F.*: 143—144° (BETTZICHE, MENGER, WOLF, *H.* 160, 286). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad und nachfolgenden Zersetzung mit Eis und Eisessig N-[\beta-Oxy-\beta-\beta-diphenyl-äthyl]-2-benzoyl-benzamid (Syst. Nr. 1859) (B., M., W., *H.* 160, 292).

**2-Cyan-benzophenon, 2-Benzoyl-benzoesäure-nitril**  $C_{14}H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von 2-Brom-benzophenon mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 624). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 83,5°; *Kp.*<sub>20</sub>: 215—225°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Alkalien nur schwer, besser durch Salpetersäure (D: 1,16) im Rohr bei 150° zur Säure verseift. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Anthrachinon.

**4'-Fluor-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Fluor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Fluorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1647). — Kristalle mit  $1C_6H_6$  (aus Benzol). *F.*: 137—137,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Natronlauge 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2). Gibt beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 150—160° 2-Fluor-anthrachinon.

**Methylester**  $C_{15}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen der Säure mit Methanol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — *F.*: 93,5°.

**Äthylester**  $C_{16}H_{13}O_2F = C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — *F.*: 80,5°.

**Propylester**  $C_{17}H_{15}O_2F = C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — Öl. *Kp.*<sub>3</sub>: 200°.

**Butylester**  $C_{18}H_{17}O_2F = C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — Öl. *Kp.*<sub>3</sub>: 225°.

**4'-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 750; E I 358). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und Chlor-

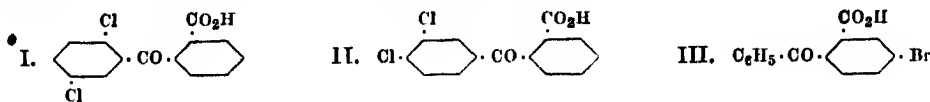
benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. H 750) vgl. PHILLIPS, *Ind. eng. Chem.* 17, 721; C. 1925 II, 2184; GROGGINS, NEWTON, *Ind. eng. Chem.* 21, 369—371; C. 1929 II, 40. — F: 150° (Gr., N.).

**Methylester**  $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 356). F: 110° (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651).

**Propylester**  $C_{17}H_{15}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit Propylalkohol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 45°.

**Butylester**  $C_{19}H_{17}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Propylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — Öl.

**2'.5'-Dichlor-benzophenon-carbonsäure - (2), 2-[2.5-Dichlor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_8O_3Cl_2$ , Formel I (E I 357). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid, 1,4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid vgl. PHILLIPS, *Am. Soc.* 48, 3198. — F: 169° (korr.). Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

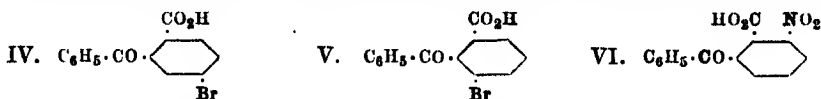


**3'.4'-Dichlor-benzophenon-carbonsäure - (2), 2-[3.4-Dichlor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_8O_3Cl_2$ , Formel II. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1,2-Dichlor-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 100° (PHILLIPS, *Am. Soc.* 49, 475) oder 120° (TANAKA, TANAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 286; C. 1929 I, 752). — Prismen (aus Benzol). F: 190° (T., T.), 191,2° (korr.) (PH., *Am. Soc.* 49, 475). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther (PH., *Am. Soc.* 49, 475; T., T.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° 2,3-Dichlor-anthrachinon und wenig 1,2-Dichlor-anthrachinon (PH., *Am. Soc.* 49, 477, 2335; FIERZ-DAVID, *Am. Soc.* 49, 2334; T., T.).

**Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{16}H_8O_4Cl_4 = C_6H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. 4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-phenyl-phthalid, E I 18, 316.

**4-Brom-benzophenon-carbonsäure - (2), 5-Brom-2-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_3Br$ . Formel III. Diese Konstitution schreibt STEPHENS (*Am. Soc.* 43, 1951, 1953) der E I 359 als 4-Brom-2-benzoyl-benzoesäure beschriebenen Verbindung zu<sup>1)</sup>. — B. Neben 4-Brom-2-benzoyl-benzoesäure beim Kochen von [4-Brom-phthalsäure]-anhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid (ST., *Am. Soc.* 43, 1953). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert in der Kalischmelze bei 170—175° Benzoesäure und 3-Oxy-benzoesäure.

**Essigsäure-[5-brom-2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{16}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 5-Brom-2-benzoyl-benzoesäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (STEPHENS, *Am. Soc.* 43, 1955). — Gummiartige Masse. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid 6-Brom-3,3-diphenyl-phthalid.



**5-Brom-benzophenon-carbonsäure - (2), 4-Brom-2-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_3Br$ , Formel IV. Die E I 359 unter dieser Formel beschriebene Verbindung hält STEPHENS (*Am. Soc.* 43, 1951, 1953) für 5-Brom-2-benzoyl-benzoesäure (s. o.)<sup>2)</sup>. — B. s. bei 5-Brom-2-benzoyl-benzoesäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193° (ST.). — Löslich in Äther und Aceton, mäßig löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert in der Kalischmelze bei 185—190° Benzoesäure und 4-Brom-benzoesäure.

**Essigsäure-[4-brom-2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{16}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Analog Essigsäure-[5-brom-2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (s. o.) (STEPHENS, *Am. Soc.* 43, 1955). — Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 83—87°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid 5-Brom-3,3-diphenyl-phthalid.

<sup>1)</sup> Das von KOHLER, HERITAGE, BURNLEY (*Am.* 44 [1910], 74, 75) benutzte Ausgangsmaterial wäre dann nicht 2,5-Dibrom-3-phenyl-hydrindon-(1) (E I 7, 265), sondern 2,6-Dibrom-3-phenyl-hydrindon-(1) gewesen; jedoch ist die Beweiskraft der Argumente von STEPHENS durch HUNTRESS, PFISTER, PFISTER, *Am. Soc.* 64 [1942], 2846 stark erschüttert.

<sup>2)</sup> s. Anm. 1. Die Arbeiten von WALDMANN (*J. pr.* [2] 126 [1930], 69) und KOELSCH (*Am. Soc.* 58 [1936], 1330) lassen keinen Schluß auf die Konstitution der obigen Säure zu.

**6-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2); 3-Brom-2-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2Br$ , Formel V auf S. 519 (vgl. H 751). Zur Konstitution der Verbindung von STEPHENS (*Am. Soc.* 43, 1951, 1953) vgl. HUNTRESS, PRISTER, PRISTER, *Am. Soc.* 64 [1942], 2846. — B. Beim Kochen von 3-Brom-phthalsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (St.). — Krystalle (aus wäBr. Aceton). F: 231,5°. — Liefert bei der Kalischmelze bei 220—225° Benzoesäure und 2-Brom-benzoesäure.

**Essigsäure-[3-brom-2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{16}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 3-Brom-2-benzoyl-benzoesäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (STEPHENS, *Am. Soc.* 43, 1954). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid 4-Brom-3,3-diphenyl-phthalid.

**4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 2-[4-Brom-benzoyl]-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_9O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen der Säure (E I 359) mit Methanol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 104° (H., R.), 104—105° (PROSSER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] 18 III, 118; C. 1925 I, 1491).

**4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 83,5°.

**4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-propylester**  $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 51°.

**4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-butylester**  $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — Öl.

**4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Jod-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Durch Umsetzung von Jodbenzol mit Phthalsäureanhydrid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, erst unter Eiskühlung, zuletzt bei 80—85°; Reinigung über das im folgenden Artikel beschriebene Jodidchlorid (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1649). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200°.

**4'-Jodoso-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Jodoso-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2I = OI \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus 2-[4-Jod-benzoyl]-benzoesäure durch Sättigen mit Chlor in Chloroform und Behandeln des entstandenen 4-[2-Carboxy-benzoyl]-phenyljodidchlorids (s. u.) mit 2n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — Krystalle. F: 179—180°. — Spaltet erst oberhalb 250° beträchtliche Mengen Sauerstoff ab. — Dichlorid, 4-[2-Carboxy-benzoyl]-phenyljodidchlorid  $C_{14}H_9O_2Cl_2I = Cl_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot H$ . Gelber körniger Niederschlag (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1649). Riecht schwach nach Chlor. Schmilzt beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlor ohne Explosion. Liefert beim Behandeln mit Natriumthiosulfat-Lösung und Chloroform 4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2).

**4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{15}H_{11}O_3I = C_6H_4I \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit Methanol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 104—104,5°.

**4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_3I = C_6H_4I \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 81,5—82°.

**4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2)-propylester**  $C_{17}H_{15}O_3I = C_6H_4I \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 62°.

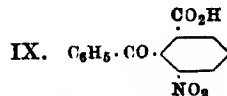
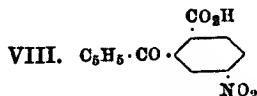
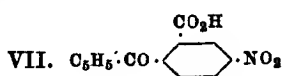
**4'-Jod-benzophenon-carbonsäure-(2)-butylester**  $C_{18}H_{17}O_3I = C_6H_4I \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — Öl.

**3,4,5,6-Tetrajod-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,4,5,6-Tetrajod-2-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_3O_4I_4 = C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6I_4 \cdot CO_2 \cdot H$  (E I 359). Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 230—231° (ECKERT, KLINGER, *J. pr.* [2] 121, 283). Ziemlich schwer löslich in Chlorbenzol. — Bei raschem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190—200° entsteht 1.2.3.4-Tetrajod-anthrachinon (?) (E II 7, 719); außerdem wird Jod abgespalten. Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150—175° geringe Mengen 2,3-Dijod-anthrachinon (E II 7, 718).

**3-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_2N$ , Formel VI auf S. 519<sup>1)</sup>. B. Beim Behandeln von 3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester-1-chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (LAWRANCE, *Am. Soc.* 42, 1875). Entsteht in geringer Menge neben wenig 3-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure bei der Kondensation von 3-Nitro-phthalsäure-anhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (L., *Am. Soc.* 42, 1875, 1876). — Hellbraune Krystalle. F: 220—221° (Zers.) (L.). Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in heißer 80%iger Essigsäure (L.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2-Nitro-benzoesäure und Benzoesäure (L.).

<sup>1)</sup> Siehe S. 521 Anmerkung.

**4-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 5-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel VII (H 751). Zur Bildung aus 4-Nitro-phthalsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. LAWRENCE, *Am. Soc.* 42, 1876.



**5-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 4-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel VIII (H 751). Zur Bildung aus 4-Nitro-phthalsäureanhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. LAWRENCE, *Am. Soc.* 42, 1876. — F: 164—165°. Löslich in Methanol.

**6-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel IX<sup>1)</sup>. B. Aus 3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester-2-chlorid beim Behandeln mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifen mit alkoh. Kalilauge (LAWRENCE, *Am. Soc.* 42, 1876). Weitere Bildung s. S. 520 bei 6-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure. — F: 158—161° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, löslich in heißer 80%iger Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 3-Nitro-benzoessäure und Benzoessäure.

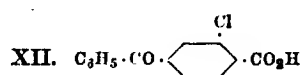
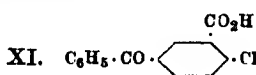
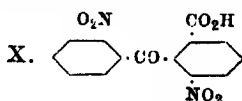
**2'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Nitro-benzoyl]-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben 3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (H 752) bei der Nitrierung von 2-Benzoyl-benzoessäure; Trennung der Isomeren über die Calciumsalze (AGFA, D.R.P. 258343; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 566). — F: 162—164° (I. G. Farbenind., D.R.P. 621980; C. 1936 I, 1506; *Frdl.* 22, 245).

**3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{16}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 752). F: 100° (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651).

**3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen der Säure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 84°.

**6,2'-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-[2-nitro-benzoyl]-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_7N_2$ , Formel X. B. Bei der Oxydation von 6,2'-Dinitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Chromsäure in siedender essigsaurer Lösung (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2360). — Kristalle (aus Eisessig). F: 201°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) in Gegenwart von Borsäure auf 150° 1,8-Dinitro-anthrachinon.

**2.  $\alpha$ -Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(3), Benzophenon-carbonsäure-(3), 3-Benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 752). B. Bei der Umsetzung von Isophthalsäure-methylester-chlorid (E I 9, 372) mit Benzol und Aluminiumchlorid, anfangs bei 45—50°, später bei 80°, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1921). — F: 161—162°.



**4-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(3), 6-Chlor-3-benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_9O_3Cl$ , Formel XI. Diese Konstitution kommt auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials der E I 360 als 3-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(4) beschriebenen Verbindung zu; vgl. dazu KIMATSU, HIRANO, C. 1929 I, 2532; I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frdl.* 19, 1917.

**3.  $\alpha$ -Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(4), Benzophenon-carbonsäure-(4), 4-Benzoyl-benzoessäure**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 753; E I 359). B. Bei der Kondensation von nicht näher beschriebenem Terephthalsäure-methylester-chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid anfangs bei 45—50°, später auf dem Wasserbad, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1921). — F: 194—195° (GOLDSCHMIDT, Mitarb., B. 61, 835), 195° (MONTAGNE, A. ch. [10] 13, 110).

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] fanden HAYASHI, Mitarb. (*Bl. chem. Soc. Japan* 11, 190, 200; C. 1936 II, 1720) für die 6-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure den Schmelzpunkt 160—161°, für die 3-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure den Schmelzpunkt 236—237°, vgl. a. HA., TSUBOOKA, NAKAYAMA, *Chem. Abstr.* 30 [1936], 1046. Es läßt sich ohne neue Versuche nicht entscheiden, ob die Formeln der 3- und 6-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure von LAWRENCE etwa zu vertauschen sind. Die Kalischmelze ist hier kein eindeutiger Konstitutionsbeweis (vgl. dazu HUNTRESS, PFISTER, PFISTER, *Am. Soc.* 64 [1942], 2846).

**4-Benzoyl-benzoesäure-methylester**  $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 753; E I 360). B. Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Methanol auf 4-Benzoyl-benzoesäure (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1921). — F: 106—107°.

**4-Benzoyl-benzoesäure-l-menthylester**  $C_{24}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . Beim Belichten einer Lösung von 4-Benzoyl-benzoesäure-l-menthylester in dl-Methyl-äthyl-carbinol (E II 1, 400) unter Zufuhr von Sauerstoff entsteht schwach linksdrehendes Methyl-äthyl-carbinol (BÖSEKEN, LANGEDYK, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 1134; C. 1927 II, 1932).

**3-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(4), 2-Chlor-4-benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_9O_3Cl$ , Formel XII auf S. 521. Die E I 360 so aufgefaßte Verbindung ist mit Rücksicht auf die Konstitution des Ausgangsmaterials als 4-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(3) zu formulieren (vgl. dazu KEIMATSU, HIRANO, C. 1929 I, 2532; I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frddl.* 19, 1917).

**4. 3-[ $\alpha$ -Naphthyl]-propen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-acrylsäure**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Neben  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-acrylsäure aus Maleinsäureanhydrid und Naphthalin in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid anfangs unterhalb 20°, zuletzt auf dem Dampfbad (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 533). — Blaßgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 150,2° (korr.) (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine in der Kälte tiefrote, in der Wärme blaßgelbe Lösung mit intensiv grüner Fluorescenz; beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt ein kristalliner Niederschlag aus (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat  $\alpha$ -Naphthoesäure (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid das Di- $\gamma$ -lacton der onolisierten Bis-[naphthoyl-(1)-methyl]-fumarsäure (Syst. Nr. 2777) (B., R., *Am. Soc.* 46, 2878).

**5. 3-[ $\beta$ -Naphthyl]-propen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-acrylsäure**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Maleinsäureanhydrid und Naphthalin in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs unterhalb 20°, zuletzt auf dem Dampfbad, neben  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-acrylsäure (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2157; BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 533). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 189—190° (O.), 188° (korr.) (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol (O.). In Toluol leichter löslich als  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-acrylsäure (B., R., *Am. Soc.* 47, 533). Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit tieferer Farbe, in der Wärme unter Zersetzung (B., R., *Am. Soc.* 47, 534). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (B., R., *Am. Soc.* 47, 534) oder mit Chromessigsäure auf dem Wasserbad (O., *Am. Soc.* 45, 2158)  $\beta$ -Naphthoesäure. Reagiert nicht mit Brom in kaltem Eisessig; in der Wärme wird Bromwasserstoff entwickelt (O.). Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht das Di- $\gamma$ -lacton der onolisierten Bis-[naphthoyl-(2)-methyl]-fumarsäure (B., R., *Am. Soc.* 46, 2878). — Silbersalz  $AgC_{14}H_9O_3$  (O.).

**Methylester**  $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2158). — Tafeln. F: 94—95°. Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$ .

**1.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzoyl-essigsäure, Desoxybenzoin-*ms*-carbonsäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Oxim,  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Die H 754 unter dieser Formel von WALTHER, SCHICKLER (*J. pr.* [2] 55, 316) beschriebene Verbindung wurde von KOHLER, BLATT (*Am. Soc.* 50, 504) als 3.4-Diphenyl-isoxazon-(5) (vgl. H 27, 222) erkannt.

**Phenyl-benzoyl-essigsäure-methylester**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 754). B. Aus Phenyl-benzoyl-acetonitril und methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (WISLICKENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 436, 93; KOHLER, *Am. Soc.* 46, 1743; K., BLATT, *Am. Soc.* 50, 508). — Nadeln oder Prismen (aus wäbrigem oder absolutem Methanol). F: 75° (K.). 74—75° (W., E., M.). Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther (K.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 3.4-Diphenyl-isoxazon-(5) (K.; K., BL.).

**Phenyl-benzoyl-essigsäure-äthylester**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 754). B. Analog dem Methylester (WISLICKENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 436, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°.  $Kp_{15}$ : 220—225°. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform in der Kälte sowie beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad entsteht Phenylbenzoylchloroessigsäure-äthylester (S. 523); bei der Reaktion mit Phosphorpentachlorid erhält man außerdem 1-Chlor-2-phenyl-inden-(1)-on-(3). Liefert mit Phenylhydrazin bei kurzem

Kochen in Alkohol das Phenylhydrazon (F: 173—174° unter Zersetzung), beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 110—115° 1.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3572). — Gibt mit Eisenchlorid nach längerem Stehen in Alkohol + Äther, rascher in Benzol, eine rotviolette Färbung. — Kaliumsalz  $KC_{17}H_{15}O_3$ . Krystalliner Niederschlag. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

**Phenyl-benzoyl-essigsäure-l-menthylester**  $C_{25}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . Ketonform (E I 360). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, A. 423, 328, 340.

**Phenyl-benzoyl-essigsäure-amid**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$  (H 754). Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 3.4-Diphenyl-isoxazol-(5) (KÖHLER, BLATT, *Am. Soc.* 50, 508).

**Phenyl-benzoyl-acetonitril, ms-Cyan-desoxybenzoin**  $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (H 755; E I 360). B. Aus Benzoesäureäthylester und Benzylcyanid in Benzol bei Gegenwart von Kalium (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 486, 92; RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 349). Zur Bildung nach BODROUX (*C. r.* 151, 1358; *Bl.* [4] 9, 651) durch Einw. von Natriumamid auf Benzoesäureäthylester und Benzylcyanid vgl. KÖHLER, BLATT, *Am. Soc.* 50, 507. —  $Kp_{12}$ : 218—220° (R., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumnitrit in Essigsäure  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha, \alpha'$ -dibenzoyl-bernsteinsäure-dinitril (S. 650) (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 197); sehr geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch bei der Oxydation von Phenyl-benzoyl-acetonitril mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure oder mit Jod und Natriummethylat-Lösung in Äther (H.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester entstehen ms-Formyl-desoxybenzoin (Enolform vom Schmelzpunkt 93°; E II 7, 694) und ms-Formyl-desoxybenzoin-imid (R., G., *Helv.* 8, 349). Gibt beim Behandeln mit methylalkoholischer oder alkoholischer Salzsäure neben den entsprechenden Estern (S. 522) geringe Mengen des Amids (W., ER., M., A. 486, 92, 93; K., BL., *Am. Soc.* 50, 508). Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid niedrigerschmelzendes  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-stilben (E II 7, 763) (KÖHLER, RICHTMYER, *Am. Soc.* 50, 3104).

**Phenyl-benzoyl-chloressigsäure-äthylester, ms-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-äthylester**  $C_{17}H_{15}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot OCl(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Chlor auf Phenyl-benzoyl-essigsäure-äthylester in Chloroform (WISLÖENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 486, 94). Neben 1-Chlor-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) beim Erhitzen von Phenyl-benzoyl-essigsäure-äthylester mit Phosphorpentachlorid (W., ER., M.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 44—45°.  $Kp_{12}$ : 225—230°.

2. **2-Phenacetyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)** bzw. **2-[ $\alpha$ -Oxy-styryl]-benzoesäure,  $\alpha$ -Oxy-stilben-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Bei 165° schmelzende Form, Allo-desoxybenzoin-o-carbonsäure<sup>1)</sup>. B. Beim Behandeln von 3-Benzyliden-phthalid (Syst. Nr. 2468) mit konz. Ammoniak in siedendem Alkohol (WEISS, SAUERMAN, B. 58, 2739). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). — F: 165°. Liefert beim Versetzen der alkal. Lösung mit konz. Salzsäure oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Allo-3-benzyliden-phthalid (Syst. Nr. 2468).

3. **2-Phenacetyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2')**  $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 757; E I 361). B. Durch Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit Benzoyl-aceton in alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver (HURTLKY, *Soc.* 1929, 1872). — Sintert bei 145° und schmilzt bei 168°.

4.  **$\alpha$ -Oxo- $\beta, \beta$ -diphenyl-propionsäure, Diphenyl-brenztraubensäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt der H 18, 314 als  $\beta, \beta$ -Diphenyl-glycolsäure beschriebenen Verbindung zu (TROELL, B. 61, 2502; vgl. a. KÖHLER, RICHTMYER, HESTER, *Am. Soc.* 53 [1931], 211, 219). — B. s. H 18, 314. — F: 116° (Tr.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser; 1,11 g lösen sich in 1 Liter Wasser (Tr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k: 1,3 \times 10^{-2}$  (Tr.). — Liefert beim Erhitzen auf 150° Diphenylessigsäure (Tr.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 189° (Zers.) (Tr.).

**Äthylester**  $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. H 18, 314, 315).  $D^{20}$ : 1,1344;  $n_D^{20}$ : 1,5638 (TROELL, B. 61, 2502). — Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium in Alkohol  $\beta, \beta$ -Diphenyl-milchsäure und 1.1-Diphenyl-äthan (BILLON-BARDON, *C. r.* 188, 1412). Gibt bei der Einw. von 4 Mol Methylmagnesiumjodid  $\alpha$ -Methyl- $\beta, \beta$ -diphenyl-milchsäure-äthylester (S. 228); mit Phenylmagnesiumbromid erhält man  $\alpha, \beta, \beta$ -Triphenyl-milchsäure-äthylester (S. 244) und ein Produkt vom Schmelzpunkt 203—205° (BARDON, RAMART, *C. r.* 188, 215; vgl. KÖHLER, RICHTMYER, HESTER, *Am. Soc.* 53 [1931], 211, 219; K., WEINER, *Am. Soc.* 56 [1934], 437).

<sup>1)</sup> Bei 74—75° schmelzende Form s. H 756.

5.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ - $\alpha$ -diphenyl-propionsäure, Diphenylmalonaldehydsäure  $C_{15}H_{15}O_3$  =  $OHC \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Diläthoxy- $\alpha$ - $\alpha$ -diphenyl-propionsäure-äthylester, Diphenylmalonaldehydsäure-äthylester-diläthylacetal  $C_{21}H_{25}O_4$  =  $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 14-tägigem Aufbewahren von Diphenylketen mit Orthoameisensäureäthylester im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr bei 60° (STAUDINGER, RATHBAM, *Helv.* 5, 655). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad Diphenylsigssäure-äthylester, Ameisensäure und Äthylchlorid.

6. 2'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-o-Toluy-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 9.12-Di-o-tolyl-diphenylsuccindien-(9.11) (E II 5, 710) mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] 110, 32). In geringer Menge neben 3.3-Di-o-tolyl-phthalid beim Behandeln von Phthalsäureanhydrid mit o-Tolylmagnesiumbromid in trockenem Benzol (WEISS, KORCZYŃ, *M.* 45, 210). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser); *F.*: 84° (BR., L., B.). Krystalle (aus 5%igem Alkohol); *F.*: ca. 127—130° (W., K.), 128—129° (SCHOLL, DONAT, *B.* 64 [1931], 320), 130,2—132,2° (NEWMAN, MCCLEARY, *Am. Soc.* 63 [1941], 1538). Löslich in Methanol (W., K.), ziemlich leicht löslich in Wasser (BR., L., B.).

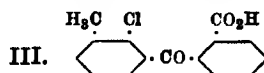
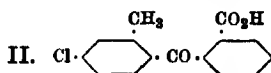
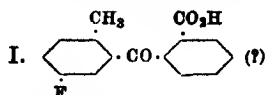
Methylester  $C_{16}H_{14}O_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (WEISS, KORCZYŃ, *M.* 45, 210). — Krystalle. *F.*: 37—39°.  $Kp_{13}$ : 210—214°.

5'-Fluor-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)(?), 2-[5-Fluor-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure(?)  $C_{15}H_{11}O_3F$ , Formel I. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 4-Fluor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1647). — *F.*: 150°. Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Methylester  $C_{16}H_{13}O_3F$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen der Säure mit Methanol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — *F.*: 79,5—80°.

Äthylester  $C_{17}H_{15}O_3F$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — Öl.

4'-Chlor-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Chlor-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_3Cl$ , Formel II. *B.* Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit 3-Chlor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben 2'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 526) (KEIMATSU, HIRANO, TANABE, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 85; *C.* 1929 II, 1537). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 110—111°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 3-Chlor-1-methyl-anthracinon.



7. 3'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-m-Toluy-benzoesäure  $C_{15}H_{13}O_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 9.12-Di-m-tolyl-diphenylsuccindien-(9.11) (E II 5, 710) mit Chromsäure in Eisessig (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] 110, 33). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 162°.

2'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_3Cl$ , Formel III. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Chlor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben viel 4'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. u.) (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 18; *C.* 1929 I, 2532). — Nadeln. *F.*: 176° bis 177°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1-Chlor-2-methyl-anthracinon.

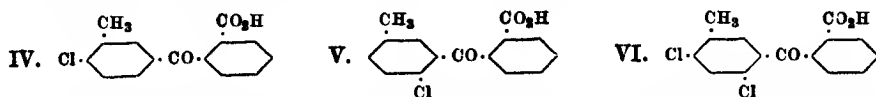
4'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_3Cl$ , Formel IV. Diese Konstitution kommt der H 760; E I 361 als 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beschriebenen Verbindung zu (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 17; *C.* 1929 I, 2532; vgl. a. I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frdl.* 19, 1917). — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung; vgl. a. H 760; E I 361. Aus dem Nitril durch Verseifen mit wäbr. Kalilauge (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 626). — Nadeln. *F.*: 182—183° (K., H., *J. pharm. Soc. Japan* 49, 17; *C.* 1929 I, 2532). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 3-Chlor-2-methyl-anthracinon (K., H.). Gibt beim Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid und Pyridin im Rohr auf 200° 4-Chlor-3-methyl-benzophenon (DE D., B.).

Nitril, 4'-Chlor-3'-methyl-2-cyan-benzophenon  $C_{15}H_{11}ONCl$  =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl. die Angaben bei der Säure. — *B.* Beim Erhitzen von gleichen Teilen 4.2'-Dichlor-3-methyl-benzophenon oder 4-Chlor-2'-brom-3-methyl-benzophenon und Kupfer(I)-



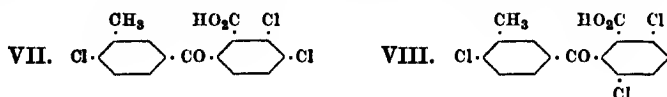
cyanid in Pyridin im Rohr auf 200° (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 625). — Prismen (aus Alkohol). F: 118,5°.

**6'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[6-Chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{11}O_2Cl$ , Formel V. Diese Konstitution kommt der H 758 als 5'-Chlor-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) oder 6'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beschriebenen Verbindung zu (REILLY, DRUMM, *Soc.* 1927, 2814). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit p-Kresol-kalium und etwas Kupferpulver in p-Kresol auf 200° 4,4'-Dimethyl-2-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyläther (Syst. Nr. 1417) (R., DE., *Soc.* 1927, 2817).



**4,6'-Dichlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4,6-Dichlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ , Formel VI. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 2,4-Dichlor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (STOUDER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2045). — Krystalle (aus Toluol). F: 140°. — Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2,4-Dichlor-1-methyl-anthrachinon.

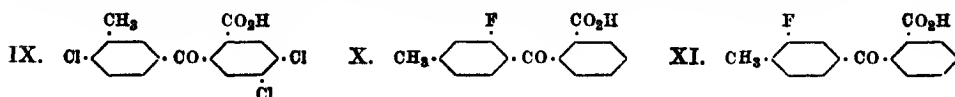
**3,4,4'-Trichlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 5,6-Dichlor-2-[4-chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_9O_2Cl_3$ , Formel VII. Zur Konstitution vgl. KEIMATSU, HIRANO, TANABE, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 63; *C.* 1929 II, 995. — B. Aus 3,4-Dichlor-phthalsäureanhydrid und 2-Chlor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 20; *C.* 1929 I, 2533). — Krystalle (aus Benzol). F: 265—266° (K., H.). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 3,5,8-Trichlor-2-methyl-anthrachinon (K., H.; vgl. K., H., T.).



**3,6,4'-Trichlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,6-Dichlor-2-[4-chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_9O_2Cl_3$ , Formel VIII. B. Analog der vorangehenden Verbindung (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 20; *C.* 1929 I, 2533). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 3,5,8-Trichlor-2-methyl-anthrachinon.

**4,5,4'-Trichlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 4,5-Dichlor-2-[4-chlor-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_9O_2Cl_3$ , Formel IX. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 20; *C.* 1929 I, 2533). — Krystalle (aus Benzol). F: 174—175°. — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure 3,6,7-Trichlor-2-methyl-anthrachinon.

8. **4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-p-Toluyl-benzoesäure**  $C_{15}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 759; E I 361). B. Bei der Kondensation von Phthalsäure-methylester-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei 45—50°, später auf dem Wasserbad, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 48, 1922). — Zur Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Toluol (H 759; E I 361) vgl. McMULLEN, *Am. Soc.* 48, 1965. — Liefert beim Einleiten von Chlor in eine Lösung in 20%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Jod bei 20—35° 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (I. G. Farbenind., D. R. P. 540408; *C.* 1932 II, 1836; *Frdl.* 13, 540). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200° Benzoesäure und p-Toluylsäure (SMITH).



**2'-Fluor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Fluor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{11}O_2F$ , Formel X<sup>1)</sup>. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 3-Fluor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben anderen Produkten (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2359). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 129°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) auf 100° 4-Fluor-2-methyl-anthrachinon.

**3'-Fluor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Fluor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{11}O_2F$ , Formel XI<sup>1)</sup>. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Fluor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HARR, REID, *Am. Soc.* 46, 1646, 1647). — Krystalle. F: 153,5—154°.

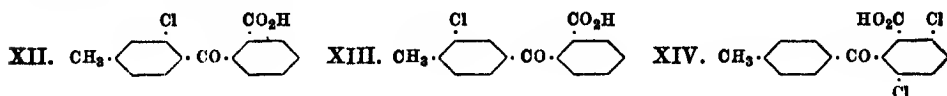
1) Zur orientierenden Wirkung von Fluor vgl. indessen SCHIEMANN, *B.* 62, 1797.

Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 3'-Fluor-benzophenon-dicarbonssäure-(2,4'). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) 3-Fluor-2-methyl-anthrachinon.

**Methylester**  $C_{16}H_{13}O_3F = CH_3 \cdot C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit Methanol und wenig Schwefelsäure (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 108°.

**Äthylester**  $C_{17}H_{15}O_3F = CH_3 \cdot C_6H_4F \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1651). — F: 74°.

**2'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3Cl$ , Formel XII. B. Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit 3-Chlor-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben 2-[4-Chlor-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure (S. 524) (KEIMATSU, HIRANO, TANABE, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 85; *C.* 1929 II, 1537). — Prismen (aus Benzol). F: 96—97°. Leicht löslich in verd. Essigsäure. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon.



**3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3Cl$ , Formel XIII. Die H 760; E I 361 unter dieser Konstitution beschriebene Säure war in der Hauptsache 4'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 524) (KEIMATSU, HIRANO, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 17; *C.* 1929 I, 2532; I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *C.* 1932 II, 2114; *Frdl.* 19, 1917). — B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in 89%iger Schwefelsäure bei Gegenwart von Jcd bei 20—35° (I. G. Farbenind., D.R.P. 540408; *C.* 1932 II, 1836; *Frdl.* 18, 540). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3'-Chlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2,4') (I. G. Farbenind., D.R.P. 556161).

**3,6-Dichlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,6-Dichlor-2-p-toluyil-benzoesäure**  $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$ , Formel XIV (H 760). Zur Bildung aus 3,6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und Toluol vgl. ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 102, 334. — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190—200° 5,8-Dichlor-2-methyl-anthrachinon.

**3,4,5,6-Tetrachlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,4,5,6-Tetrachlor-2-p-toluyil-benzoesäure**  $C_{16}H_8O_3Cl_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetrachlorphthalsäure-anhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 102, 335; LAWRENCE, *Am. Soc.* 48, 2580; Höchster Farb., D.R.P. 360422; *Frdl.* 14, 860; RUGGLI, BRUNNER, *Helv. S.* 160). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 174,5° (korr.) (L.), 172° (Höchster Farb.; R., Br.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton (L.). — Wird durch Kaliumpermanganat in Sodalösung zu 3,4,5,6-Tetrachlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2,4') oxydiert (E., E., *J. pr.* [2] 102, 337). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 190° bis 200° 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon (E., E.; vgl. a. R., Br.); mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei 140° erhält man schwefelhaltige Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 281° (unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge) (E., E.). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 210—215° p-Toluylsäure und geringe Mengen 2,3,4,5-Tetrachlor-benzoesäure (L.). — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz sind schwer löslich in Wasser (L.).

**Methylester**  $C_{17}H_{10}O_3Cl_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (LAWRENCE, *Am. Soc.* 48, 2580). — Krystalle (aus Methanol). F: 96—97° (korr.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol.

**3,4,5,6-Tetrabrom-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,4,5,6-Tetrabrom-2-p-toluyil-benzoesäure**  $C_{16}H_8O_3Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_4 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LAWRENCE, *Am. Soc.* 48, 2580). — Krystalle (aus Methanol, Benzol oder Chloroform). F: 212° (korr.). Löslich in Aceton, unlöslich in Äther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 210—220° p-Toluylsäure. — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz sind schwer löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_{17}H_{10}O_3Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_4 \cdot CO \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (LAWRENCE, *Am. Soc.* 48, 2581). — Krystalle (aus Methanol). F: 162,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Äther.

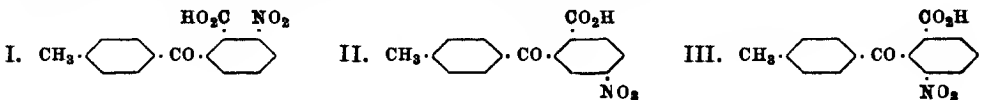
**3,4,5,6-Tetraiod-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,4,5,6-Tetraiod-2-p-toluyil-benzoesäure**  $C_{16}H_8O_3I_4 = CH_3 \cdot C_6H_3I_4 \cdot CO \cdot C_6I_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetraiodphthalsäure-anhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LAWRENCE, *Am. Soc.* 48, 2581). — Gelbliche

Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 266° (korr.). Löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200—215° p-Toluylsäure. — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz sind schwer löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_{16}H_{10}O_3I_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (LAWRANCE, *Am. Soc.* 43, 2581). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 190° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer löslich in Äther.

**3-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure**  $C_{15}H_{11}O_5N$ , Formel I. B. Neben 3-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure (s. u.) beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LAWRANCE, *Am. Soc.* 43, 2578). Bei der Kondensation von 3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester-1-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifung des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (L.). — Hellbraunes amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 262—265° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Methanol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf ca. 215° p-Toluylsäure und 2-Nitro-benzoessäure.

**5-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 4-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure**  $C_{15}H_{11}O_5N$ , Formel II. B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-phthalsäureanhydrid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LAWRANCE, *Am. Soc.* 43, 2579). Bei der Umsetzung von nicht näher beschriebenem 4-Nitro-phthalsäure-1-methylester-2-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifung des entstandenen Esters mit 8%iger alkoholischer Kalilauge (L.). — Bräunliches, amorphes Pulver. F: 101—105° (Zers.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 210—220° p-Toluylsäure und 4-Nitro-benzoessäure.



**6-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure**  $C_{15}H_{11}O_5N$ , Formel III. B. s. oben bei 6-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure. Entsteht ferner bei der Umsetzung von 3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester-2-chlorid (E II 9, 606) mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifung des entstandenen Esters mit 8%iger alkoholischer Kalilauge (LAWRANCE, *Am. Soc.* 43, 2578). — Hellbraunes amorphes Pulver (aus Methanol). Färbt sich bei 106—109° dunkel und zersetzt sich bei 123—126°. In Methanol etwas leichter löslich als 6-Nitro-2-p-toluyl-benzoessäure. — Gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd p-Toluylsäure und 3-Nitro-benzoessäure.

9. **Derivat einer 3' (oder 4') - Methyl - benzophenon - carbonsäure - (2)**  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

4' (oder 3') - Brom - 3' (oder 4') - methyl - benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{15}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 362). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und 4-Brom-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. HELLER, MÜLLER-BARDORFF, *B.* 58, 498. — F: 184°. — Liefert beim Erhitzen mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 4' (oder 3')-Brom-benzophenon-dicarbonensäure-(2.3' oder 2.4').

10. **2' - Methyl - benzophenon - carbonsäure - (4), 4 - o - Toluyl - benzoessäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von o-Tolylmagnesiumbromid auf Terephthalylchlorid in Benzol + Äther, anfangs bei -10°, dann in der Wärme (CLAR, JOHN, HAWMAN, *B.* 62, 944). — Krystalle (aus Xylol). F: 177° (unkorr.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzophenon-dicarbonensäure-(2.4'). Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid das nicht näher beschriebene Chlorid.

11. **4' - Methyl - benzophenon - carbonsäure - (3), 3 - p - Toluyl - benzoessäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Isophthalsäure-methylester-chlorid (E I 9, 372) und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei 10°, später auf dem Wasserbad, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1922). — Krystalle (aus heißem Methanol). F: 172°. — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und nachfolgenden Oxydieren mit Permanganat Terephthalsäure.

**Methylester**  $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 3-p-Toluyl-benzoessäure und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Methanol (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1922). — Krystalle (aus Methanol). F: 108°.

12. *4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4)*, *4-p-Toluyl-benzoesäure*  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 761). *B.* Durch Umsetzung von nicht näher beschriebenen Terephthalsäure-methylester-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei 40—50°, später auf dem Wasserbad, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 48, 1922). — F: 228°.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$ .

1.  *$\beta$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure*,  *$\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure*  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

*$\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure-äthylester*,  *$\alpha,\gamma$ -Diphenyl-acetessigester*  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. Das Keto-Enol-Gleichgewicht stellt sich beim Schmelzen der Ketonform oder beim Erhitzen der Enolform auf ca. 100° ein und liegt bei ca. 18,8% Enol (Bromtitration) (DIECKMANN, *B.* 55, 2490). Gleichgewichts-Lösungen in Methanol enthalten 19%, in Äther 31%, in Benzol 44,5% Enol (D.).

a) Ketonform (H 762; E I 362). *B.* Bei der Einw. von 1,15 Mol Phenyllessigester auf 1 Atom Kaliumpulver in Äther auf dem Wasserbad (SCHEIBLER, MAHBOUB, *B.* 60, 566). Bei der Umsetzung von Phenyllessigester mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* 51, 1236). — F: 80—81° (D., *B.* 55, 2490), 80,5—81° (SCH., SCHMIDT, *B.* 58, 1194). Übergang in den Gleichgewichtsester s. o., in die Enolform s. u.

b) Enolform. *B.* Beim Behandeln der Ketonform in absol. Alkohol mit Natriumäthylat-Lösung und Eintragen der Lösung in eiskalte verdünnte Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* 55, 2490). — Blättchen (aus Alkohol). F: 53°. In allen Lösungsmitteln leichter löslich als die Ketonform. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blauviolette Färbung. — In reinem Zustand monatelang haltbar. Übergang in den Gleichgewichtsester s. o.

Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Phenylacetylen in Toluol auf 120° 1.3-Diphenyl-4-benzyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5) (?) (E II 7, 777) (SCHEIBLER, MAHBOUB, *B.* 60, 563). — Kaliumsalz. Hygroskopisch (SCH., M., *B.* 60, 567).

*$\beta$ -Imino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-nitril* bzw.  *$\beta$ -Amino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-crotonsäure-nitril*  $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C:(NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$  (H 762). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzylcyanid mit Methylmagnesiumbromid (RONDOU, *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 231—233; *C.* 1923 I, 87) oder Phenylmagnesiumbromid (BARY, *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 401, 402; *C.* 1923 III, 123) in Äther. Zur Darstellung aus Benzylcyanid und Natrium in Xylol (H 762) vgl. LESSLIE, TURNER, *Soc.* 1929, 1516. — Krystalle (aus Alkohol). F: 112,5—113,5° (L., T.), 114,5—115° (unkorr.) (R.), 115° (B.).  $Kp_{12,5}$ : ca. 245° (R.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (R.). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht Benzylcyanid (R.; B.).

2.  *$\gamma$ -Oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure*,  *$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure*, *Phenyl-phenacyl-essigsäure*  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Inaktive Form (H 763; E I 362). F: 151° (KÖHLER, BUTLER, *Am. Soc.* 48, 1046). — Gibt beim Behandeln mit Brom in siedendem Chloroform höherschmelzende und niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (S. 529) und geringe Mengen cis- $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure (S. 538) (KÖHLER, *Am. Soc.* 50, 228; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2003).

*Methylester*  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 764). Liefert bei der Bromierung in Chloroform höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester (S. 529) (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 226).

*Nitril*  $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (H 764; E I 362). *B.* Beim Erhitzen von höherschmelzendem  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon (Syst. Nr. 1421) über den Schmelzpunkt (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1532). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol bei Zimmertemperatur 2.4-Diphenyl- $\Delta^2$ -pyrrolin und sehr wenig 2.4-Diphenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin (?) (Syst. Nr. 3088), in der Wärme 2.4-Diphenyl- $\Delta^2$ -pyrrolin und geringe Mengen 2.4-Diphenyl-pyrrolidin (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 345, 348). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung zu höherschmelzendem  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon (K., A., *Am. Soc.* 46, 1533).

*$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure*  $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit heißer methylalkoholischer Kalilauge (KÖHLER, SHOHAN, *Am. Soc.* 48, 2430). — Tafeln (aus Methanol). F: 152°. — Liefert mit Brom in siedendem Chloroform höherschmelzende und niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure (K., SH.; K., PETERSON, *Am. Soc.* 56 [1934], 2194).

*Methylester*  $C_{17}H_{13}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei 8-tägiger Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf das zugehörige Nitril (S. 529) (KÖHLER, SHOHAN, *Am. Soc.* 48, 2430). — Schuppen (aus Methanol). F: 111,5°.

**Nitril**  $C_{16}H_{15}ONCl = C_6H_5Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Chlor- $\omega$ -benzyliden-acetophenon und Kaliumcyanid in Alkohol + verd. Essigsäure bei 35—40° (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2430). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 121°.

**$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure**  $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure und Brom in Chloroform, neben der niedrigerschmelzenden Form (KOHLEB, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 224; K., *Am. Soc.* 50, 228; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2003). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 208° (Zers.) (K.; K., P., B.). — Geht bei Einw. von kalter verdünnter Natronlauge allmählich in  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure über (K., G., *Am. Soc.* 49, 224).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. oben bei der höherschmelzenden Form. — Prismen mit 1  $C_6H_{10}O$  (aus Äther); gibt den Äther bei Zimmertemperatur ab (KOHLEB, *Am. Soc.* 50, 228). *F.*: 185° (Zers.) (K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2003). — Einw. von Natriumcarbonat-Lösung: K., *Am. Soc.* 50, 228; K., P., B., *Am. Soc.* 56, 2001.

**$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester**  $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Bromierung von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester in Chloroform, neben der niedrigerschmelzenden Form (KOHLEB, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 226). Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Kochen mit Methanol (K., G.). — Nadeln. *F.*: 108°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure. Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und methylalkoholischer Kalilauge 6-Oxo-3.5-diphenyl-1.2-oxazin.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln. *F.*: 98° (KOHLEB, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 226). — Geht beim Kochen mit Methanol in die höherschmelzende Form über und reagiert wie diese.

**$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure**  $C_{16}H_{12}O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure und Brom in siedendem Chloroform, neben der niedrigerschmelzenden Form (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2430; K., PETERSON, *Am. Soc.* 56 [1934], 2194). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 216° (K., SH.). — Liefert mit 1%iger Natronlauge  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure (K., SH.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Tafeln. *F.*: 183° (KOHLEB, PETERSON, *Am. Soc.* 56 [1934], 2195).

**3.  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure, Benzyl-benzoyl-essigsäure,  $\alpha$ -Benzoyl-hydroxymtsäure**  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form (H 764; E I 362). Der Gleichgewichtsester ist zu ca. 4% enolisiert; eine 1%ige alkoholische Lösung enthält ca. 4,1% Enol (Bromtitration) (DIECKMANN, *B.* 55, 2491). — *B.* Bei der Kondensation von Benzoylessigsäure-äthylester mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumamid (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 382). —  $K_{P_{14}}$ : 187° (B.);  $K_{P_{14}}$ : 220° (D.). — Wird bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumäthylat-Lösung und eiskalter verdünnter Schwefelsäure zu 88% enolisiert; das so erhaltene Estergemisch zeigt intensiv blauviolette Eisenchloridreaktion (D.).

**Benzyl-[4-chlor-benzoyl]-essigsäure-äthylester**  $C_{18}H_{17}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des 4-Chlor-benzoylessigsäure-äthylesters mit Benzylbromid in Alkohol (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 920). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 65°.  $K_{P_{14}}$ : 228—233°. — Gibt beim Behandeln mit Barytwasser [4-Chlor-phenyl]- $\beta$ -phenäthyl-keton.

**[4-Chlor-benzoyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester**  $C_{19}H_{17}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Benzoylessigsäure-äthylesters mit 4-Chlor-benzylbromid in Alkohol (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 919). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 54—55°.  $K_{P_{14}}$ : 240°. — Gibt beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure oder Barytwasser Phenyl-[4-ohlor- $\beta$ -phenäthyl]-keton.

**4.  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -formyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-formyl-essigsäure**  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CHO) \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters mit Benzylchlorid in Alkohol (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, *A.* 424, 230). — Stark riechendes Öl.  $K_{P_{17}}$ : 184—185°.

**5.  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -*o*-tolyl-propionsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -*o*-tolyl-propionsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -*o*-tolyl-acrylsäure-nitril**  $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot C(C_6H_5) \cdot CN$  (H 765).  $K_{P_{14}}$ : 255—260° (INGOLD, *Soc.* 125, 1321). — Liefert bei längerem Kochen mit Natrium-

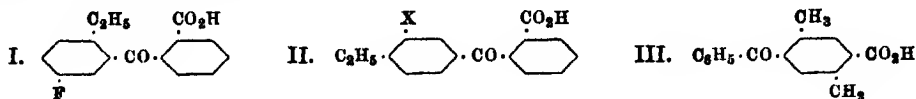
äthylat-Lösung o-Tolunitril, Benzylcyanid und geringe Mengen Kyanbenzylin (Syst. Nr. 3577) (I., Soc. 125, 1320).

6. **2'-Äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**5'-Fluor-2'-äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**, 2-[5-Fluor-2-äthyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3F$ , Formel I. B. Aus 4-Fluor-1-äthyl-benzol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2359). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). Schmilzt zwischen 210° und 220°.

7. **4'-Äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**3'-Fluor-4'-äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**, 2-[3-Fluor-4-äthyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3F$ , Formel II (X = F). B. Aus 2-Fluor-1-äthyl-benzol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2359). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 120°.

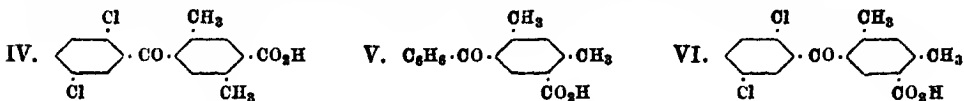


**3'-Chlor-4'-äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**, 2-[3-Chlor-4-äthyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3Cl$ , Formel II (X = Cl). B. Aus nicht näher beschriebenen 2-Chlor-1-äthyl-benzol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2359). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 105°.

8. **2,5-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(4)**, **2,5-Dimethyl-4-benzoyl-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel III. B. Aus 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben 1,4-Dimethyl-2,5-dibenzoyl-benzol (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 545). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 151—152°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser.

**2',5'-Dichlor-2,5-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(4)**, **2,5-Dimethyl-4-[2,5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$ , Formel IV. B. Beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid mit 1,4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid auf 150°, neben 1,4-Dimethyl-2,5-bis-[2,5-dichlor-benzoyl]-benzol (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 545). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 193°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser.

9. **2,4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(5)**, **2,4-Dimethyl-5-benzoyl-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel V. B. Beim Kochen von 4,6-Dimethyl-isophthalsäure-dichlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, neben 1,3-Dimethyl-4,6-dibenzoyl-benzol (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 542). — Prismen (aus verd. Essigsäure, Benzol oder Alkohol). F: 149—150°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin, fast unlöslich in siedendem Wasser.

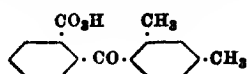


**2',5'-Dichlor-2,4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(5)**, **2,4-Dimethyl-5-[2,5-dichlor-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$ , Formel VI. B. Beim Erhitzen von 4,6-Dimethyl-isophthalsäure-dichlorid mit 1,4-Dichlor-benzol und Aluminiumchlorid auf 80—160°, neben 1,3-Dimethyl-4,6-bis-[2,5-dichlor-benzoyl]-benzol (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 543). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

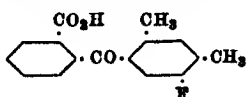
10. **2,4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')**, **2-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{14}O_3$ , Formel VII (H 767; E I 363). B. Bei der Kondensation von Phthalsäure-methylester-chlorid (H 9, 805) mit m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei 10°, später auf dem Wasserbad, und Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1923). — Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzol). F: 143° (MEISENHEDMER, MEIS, B. 57, 294), 139—140° (SM.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Bariumcarbonat oder besser Natriumhydroxyd in Alkohol Anhydro-[2,4-dimethyl-benzophenonoxim-carbonsäure-(2')] (Syst. Nr. 4283) (M., M.). —  $AgC_{16}H_{13}O_3$  (SM.).

Methylester  $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (MEISENHEDMER, MEIS, B. 57, 294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70°.  $Kp_{10}$ : 209—210°. — Ließ sich nicht in ein Oxim überführen.

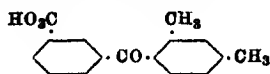
**5-Fluor-2,4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2'), 2-[5-Fluor-2,4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3F$ , Formel VIII. *B.* Aus 4-Fluor-m-xylol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben 2-[3-Fluor-2,6-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (HARR, REID, *Am. Soc.* 46, 1646). — Wurde nicht rein erhalten. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) auf  $100^\circ$  4-Fluor-1,3-dimethyl-anthracinon (E II 7, 743).



VII.



VIII.



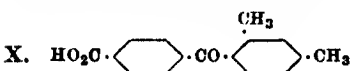
IX.

**11. 2,4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(3'), 3-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel IX. *B.* Bei der Kondensation von Isophthalsäuremethylester-chlorid (E I 9, 372) mit m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei  $20^\circ$ , später auf dem Wasserbad, und Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1923). — Krystalle (aus Methanol). *F:*  $168^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf  $170-180^\circ$  m-Xylol, Benzoesäure, 2,4-Dimethyl-benzoesäure und Isophthalsäure. —  $AgC_{16}H_{14}O_3$ .

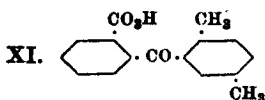
Methylester  $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und Methanol (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1923). — Nadeln (aus Methanol). *F:*  $73^\circ$ .

**12. 2,4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(4'), 4-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel X. *B.* Durch Kondensation von nicht näher beschriebem Terephthalsäure-methylester-chlorid mit m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, anfangs bei  $45-50^\circ$ , später auf dem Wasserbad, und Verseifung des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1924). — Krystalle (aus Methanol). *F:*  $184-185^\circ$ . — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd m-Xylol, Benzoesäure, 2,4-Dimethyl-benzoesäure und Terephthalsäure. —  $AgC_{16}H_{14}O_3$ .

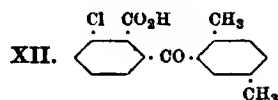
Methylester  $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Thionylchlorid und Methanol (SMITH, *Am. Soc.* 43, 1924). — Nadeln (aus Methanol). *F:*  $59^\circ$ .



X.



XI.

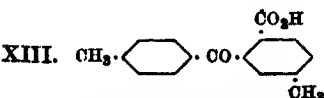


XII.

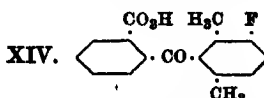
**13. 2,5-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2'), 2-[2,5-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel XI (H 767). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. CLAR, JOHN, HAWMAN, *B.* 62, 945. — Krystalle (aus Toluol). *F:*  $147,5^\circ$  (unkorr.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink in siedender 80%iger Essigsäure 3-[2,5-Dimethyl-phenyl]-phthalid.

Amid  $C_{16}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei aufeinanderfolgendem Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und mit Ammoniak (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* 53, 1392). — Nadeln (aus wäBr. Alkohol). *F:*  $149-150^\circ$ .

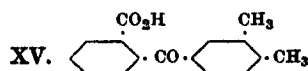
**3'-Chlor-2,5-dimethylbenzophenon-carbonsäure-(2'), 6-Chlor-2-[2,5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3Cl$ , Formel XII. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-phthalsäure-anhydrid mit p-Xylol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (MAYER, HEIL, *B.* 55, 2163). — Prismen (aus Eisessig). *F:*  $215^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit 10%igem Oleum 5-Chlor-1,4-dimethyl-anthracinon.



XIII.



XIV.



XV.

**14. 5,4'-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 4-Methyl-2-p-tolyl-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel XIII. *B.* Durch Kondensation von 4-Methyl-phthalsäureanhydrid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2558). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Eisessig). *F:*  $164^\circ$  (korr.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2,6-Dimethyl-anthracinon.

15. **2.6-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2'), 2-[2.6-Dimethylbenzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**3-Fluor-2.6-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2'), 2-[3-Fluor-2.6-dimethylbenzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3F$ , Formel XIV auf S. 531. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 4-Fluor-m-xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben 5-Fluor-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1646, 1648). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 126°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Petroläther.

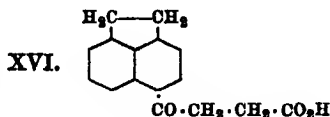
16. **3'.4'-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dimethylbenzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel XV auf S. 531 (H 768; E I 363). Zur Konstitution vgl. FAIBOURN, *Soc.* 119, 1574, 1577. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (vgl. E I 363) entsteht neben 2.3-Dimethyl-anthrachinon auch wenig 1.2-Dimethyl-anthrachinon (F., *Soc.* 119, 1574, 1577).

17.  **$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -p-diphenyl-buttersäure,  $\beta$ -[4-Phenyl-benzoyl]-propionsäure**  $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenyl-benzoyl]-propionsäure**  $C_{18}H_{13}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch langsame Zugabe von Brom zu einer Lösung von  $\beta$ -[4-Phenyl-benzoyl]-acrylsäure in heißem Eisessig (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2158). — Krystalle (aus Toluol). F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Toluol. — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 160° Diphenyl-carbonsäure-(4).

**Methylester**  $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2158). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol.

18.  **$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[acenaphthenyl-(5)]-buttersäure,  $\beta$ -[Acenaphthoyl-(5)]-propionsäure**  $C_{16}H_{14}O_3$ , Formel XVI. B. Aus Acenaphthen, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D.R.P. 376635; C. 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 285; FIESER, PETERS, *Am. Soc.* 54 [1932], 4351; F., *Org. Synth.* 20 [1940], 1). — Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Xylol). F: 208° (Zers.) (F., P.), ca. 202—203° (Höchster Farbw.).



#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$ .

1. **1-Oxo-1.4-diphenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Phenäthyl-benzoylessigsäure,  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Methylester**  $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Oxydation beider Formen des 1-Oxy-1.4-diphenyl-butan-carbonsäure-(2)-methylesters (S. 230) mit Chromsäure in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2320). — Öl. — Liefert beim Verseifen 1.4-Diphenyl-butanon-(1). Beim Aufbewahren mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Methanol entsteht 3-Phenyl-4-( $\beta$ -phenäthyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. Nr. 3572).

**Äthylester**  $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Benzoylessigester mit  $\beta$ -Phenäthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 150). — Dickes gelbes Öl.  $Kp_{11}$ : 225—230°. Sehr schwer löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit schwacher alkoholischer Natronlauge 1.4-Diphenyl-butanon-(1).

2. **4-Oxo-2.4-diphenyl-butan-carbonsäure-(2), Benzyl-phenacyl-essigsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta'$ -benzoyl-isobuttersäure,  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (H 769). B. Bei der katalytischen Hydrierung der 4 stereoisomeren 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäuren-(1) (S. 540—541) mit Palladium-Bariumsulfat in Sodalösung (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2580, 2584, 2585; 61, 2318). Neben  $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure bei der Reduktion von 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 93—94°) (S. 541) mit Zink in Eisessig und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (ST., SCH., B. 60, 2584). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173° (ST., SCH., B. 60, 2580; 61, 2318). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzyl- $\beta$ - $\gamma$ -crotonlacton (Syst. Nr. 2468) (THIELE, MAYR, A. 306 [1899], 189; ST., SCH., B. 60, 2585).

**Methylester**  $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 769). B. Aus der Säure durch Behandeln mit Diazomethan (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2585). — F: 70°.

3. **4-Oxo-2.4-diphenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -Oxo- $\beta,\beta$ -diphenyl-n-valeriansäure,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure,  $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 769; E I 364). B. s. o. bei  $\alpha$ -Phenacyl-



hydrozimtsäure. Entsteht ferner bei der Verseifung des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2543). Durch Oxydation von 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit alkal. Permanganat-Lösung (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 169). — Krystalle (aus Essigester). F: 156° (STOERMER, SOHRNOK, *B.* 60, 2584), 152° (H.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in methyalkoholischer Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur geringe Mengen  $\beta$ . $\delta$ -Diphenyl-n-valeriansäure und andere Produkte (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 462).

**Methylester**  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 769; E I 364). *B.* Beim Erhitzen von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -ethyl]-malonsäure-monomethylester auf 200° (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2543). Durch 24-stdg. Kochen von 6-Oxo-2.4-diphenyl-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. Nr. 2468) mit Methanol (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 458). — F: 94° (M., B.).

**Amid**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 6-Oxo-2.4-diphenyl-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. Nr. 2468) (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 458). — Nadeln (aus Methanol). F: 169°.

**Nitril**  $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure auf 200° (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2543). — Nadeln (aus Methanol). F: 76°. Leicht löslich in Methanol, löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Brom in Chloroform eine kristalline Monobromverbindung, die beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol Bromwasserstoff abspaltet.

4. **Benzyl-p-toluylessigsäure,  $\alpha$ -p-Toluylessigsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{19}H_{20}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von p-Toluylessigsäure-äthylester mit Benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 920). —  $K_{P11}$ : 232—233°. — Gibt beim Behandeln mit Barytwasser 4'-Methyl-hydrochalon (E II 7, 391).

5. **[4-Methyl-benzyl]-benzoylessigsäure, 4-Methyl- $\alpha$ -benzoylessigsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{19}H_{20}O_3 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester und 4-Methyl-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 921). — Leicht bewegliches Öl.  $K_{P10}$ : 223—225°. — Gibt beim Behandeln mit Barytwasser 4-Methyl-hydrochalon.

6. **3-Oxo-1.1-diphenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure**  $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

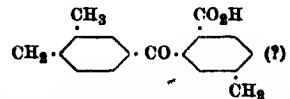
**$\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{27}H_{34}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ .

a) 1-Menthylester der rechtsdrehenden  $\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure (E I 366). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, *A.* 423, 335.

b) 1-Menthylester der dl- $\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure. *B.* Aus den 1-Menthylestern der rechtsdrehenden und der linksdrehenden  $\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure (E I 366) durch Vermischen in Lösung (RUPE, KÄGI, *A.* 420, 37). —  $[\alpha]_{D20}^{20}$ : —42,6°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —53,7°;  $[\alpha]_{D20}^{20}$ : —63,3°;  $[\alpha]_{D20}^{20}$ : —82,4° (Benzol; p = 10) (R., AKERMANN, *A.* 420, 30).

7. **5.3'.4' - Trimethyl - benzophenon - carbon - säure - (2) (?), 4-Methyl-2-[3.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (?)**  $C_{17}H_{16}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.*

Durch Kondensation von 4-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit o-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 90—100° (MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2558). — Nadeln. F: 162° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° 2.3.6-Trimethyl-anthrachinon.



## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_3$ .

1.  **$\beta$ . $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -acetyl-isobuttersäure,  $\alpha$ . $\alpha$ -Dibenzyl-acetessigsäure.**  $C_{18}H_{18}O_3 = CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ .

**Äthylester, Dibenzylacetessigester**  $C_{20}H_{22}O_3 = CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 771) *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Acetessigester mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natrium (FRANKLIN, SHORT, *Soc.* 1928, 594, 595) oder in Natriumäthylat-Lösung (LEUCOS, HELLER, HOFFMANN, *B.* 62, 875). Zur Bildung aus Benzylacetessigester und Benzylchlorid in Gegenwart von Natrium (H 771) vgl. v. AUWERS, DERSCHE, *A.* 462, 121. — F: 57°; Kp: 232° bis 234° (L., H., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Eisessig

auf  $115^\circ$   $\alpha,\alpha$ -Dibenzyl-aceton und Äthyljodid (L., H., H.). Bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium in Äther + Natronlauge bilden sich wahrscheinlich  $\alpha,\sigma$ -Dibenzyl-aceton und  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl-buttersäure(?) (S. 230) (HLL, Soc. 1928, 956). Wird durch Phosphorpentachlorid nicht angegriffen (HLL). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei  $112$ — $113^\circ$  (v. Au., D.).

$\alpha,\alpha$ -Bis-[2-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{20}H_{20}O_7N_2 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 771). B. Bei der Kondensation von Acetessigester mit 0,5 Mol 2-Nitro-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (vgl. H 771) entsteht neben  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester auch  $\beta,\gamma$ -Bis-[2-nitro-phenyl]- $\alpha$ -acetyl-buttersäure-äthylester (?) (s. u.) (KERMAK, SLATER, Soc. 1928, 36; vgl. a. GABRIEL, GERHARD, WOLTER, B. 56, 1024). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, Eisessig und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung  $C_{18}H_{18}O_7N_2$  (Nadeln; F: 184), die beim Kochen mit Jodwasserstoff in 3-[2-Amino-benzyl]-chinaldin übergeht (GA., W., B. 56, 2445).

$\alpha,\alpha$ -Bis-[4-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{20}H_{20}O_7N_2 =$

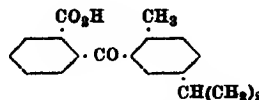
$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 771). Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der von ROSEB (A. 247, 136 Anm. 1; H 711) als  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester aufgefaßten Verbindung zu (BURGESS, Privatmitteilung). — B. Aus Natriumacetessigester durch Einw. von 1 Mol 4-Nitro-benzylbromid in Alkohol, neben  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (B., Soc. 1927, 2019). — Krystalle (aus Aceton + Methanol). F:  $137$ — $139^\circ$ . Leicht löslich in Aceton, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

2. 4-Oxo-1,2-diphenyl-pentan-carbonsäure-(3),  $\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha$ -acetyl-buttersäure  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta,\gamma$ -Bis-[2-nitro-phenyl]- $\alpha$ -acetyl-buttersäure-äthylester (?)  $C_{20}H_{20}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. s. o. bei  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester. — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $183^\circ$  (Zers.) (KERMAK, SLATER, Soc. 1928, 36). Löst sich in siedendem Alkohol zu ca. 2% mit rötlichbrauner Farbe; sehr schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

3. 2-Methyl-5-isopropyl-benzophenon-carbonsäure-(2'), 2-[2-Methyl-5-isopropyl-benzoyl]-benzoesäure, Cymoylbenzoesäure  $C_{18}H_{18}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Einw. von p-Cymol auf Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (PHILLIPS, Am. Soc. 46, 2534). — Prismen (aus Benzol). F:  $124^\circ$  (korr.). — Liefert bei Einw. von rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_2$ ) auf dem Wasserbad 1-Methyl-4-isopropyl-anthraquinon. — Silbersalz  $AgC_{18}H_{17}O_3$ .



## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_3$ .

5-Oxo-2-methyl-3,5-diphenyl-pentan-carbonsäure-(2), 2-Methyl-3-phenyl-4-benzoyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure  $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (E I 368). B. Bei kurzem Kochen von 4,5-Di-oxo-2-methyl-3,5-diphenyl-pentan-carbonsäure-(2)-äthylester (E I 402) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (KÖHLER, GILMAN, Am. Soc. 41 [1919], 692). Durch Oxydation von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyrinaldehyd oder von  $\delta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\beta,\delta$ -diphenyl-n-valeriansäure (S. 230) mit Chromtrioxyd in Eisessig (MEERWEIN, B. 58, 1833, 1834). — F:  $160^\circ$  (M.). [JACOBSSHAGEN]

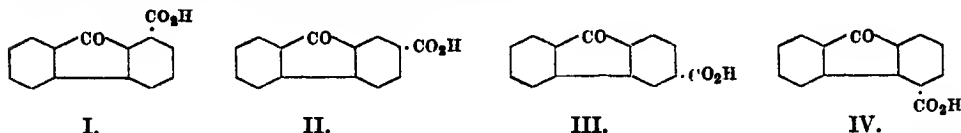
## i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_3$ .

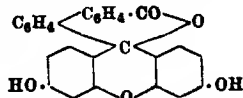
1. 9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(1), Fluorenon-carbonsäure-(1)  $C_{14}H_{14}O_3$ , Formel I (H 773; E I 370). B. In geringer Menge beim Erhitzen von Diphenyl-dicarbon-säure-(2,3') mit konz. Schwefelsäure auf  $140$ — $150^\circ$  (MAYER, FREITAG, B. 54, 356). Neben 2'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und anderen Produkten beim Diazotieren von 2'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) in schwefelsaurer Lösung und Eintragen der Diazolösung in 20%ige Schwefelsäure bei  $80^\circ$  (SINGLITZ, B. 57, 317). — F:  $192$ — $194^\circ$  (M., F.),  $192$ — $193^\circ$  (S.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser (H 774) entsteht außer Fluoren-carbonsäure-(1) ein in Alkalien unlösliches, bei  $144$ — $145^\circ$  schmelzendes Produkt (S.).

2. 9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(2), Fluorenon-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{14}O_3$ , Formel II (H 774). B. Beim Erhitzen von Diphenyl-dicarbon-säure-(2,4') (GOMBURG, FRENZELT, Am. Soc. 48, 1390). — Sublimiert oberhalb  $340^\circ$  ohne zu schmelzen.

3. **9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(3), Fluorenon-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{10}O_3$ , Formel III. B. Beim Kochen von 3-Methyl-fluoren mit überschüssiger Permanganat-Lösung (SIEGLITZ, SCHATZKES, B. 54, 2071). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 285—286°. — Liefert bei der Kalischmelze Diphenyl-dicarbon-säure-(2.3').



4. **9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(4), Fluorenon-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{10}O_3$ , Formel IV (H 774; E I 370). B. Entsteht aus Diphensäureanhydrid (vgl. H 774) auch beim Erhitzen mit Zinn(IV)-chlorid auf 120—130° oder mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 225° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 45, 3074). Bildet sich, teilweise neben entsprechenden Derivaten, aus dem Monomethylester, Monoäthylester, Dimethylester, Dichlorid, Monoamid und Imid der Diphensäure (vgl. H 774—775) beim Erhitzen mit 95%iger oder 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° (U., K., *Am. Soc.* 46, 2074). — Läßt sich nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (MILLS, PALMER, TOMKINSON, *Soc.* 125, 2368). Liefert bei der Nitrierung mit siedender Salpetersäure (D: 1,42) 7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) und wenig 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1330). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 140—150° geringe Mengen Diphensäureanhydrid (U., K., *Am. Soc.* 45, 3075). Die von GRAEBE, AUBIN (A. 247 [1888], 286) durch Kondensation mit Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhaltene 9.9-Bis-[4-oxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(4) entsteht aus Fluorenon-carbonsäure-(4) und Phenol auch in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid (U., K., *Am. Soc.* 45, 3075; vgl. BELL, BRIGGS, *Soc.* 1928, 1567). BISCHOFF, ADKINS (*Am. Soc.* 45, 1033) erhielten beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 115—120° die fluoresceinartige Verbindung nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2615); über Produkte, die bei der Einw. von Resorcin in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 120—130° entstehen, vgl. U., K., *Am. Soc.* 45, 3075.

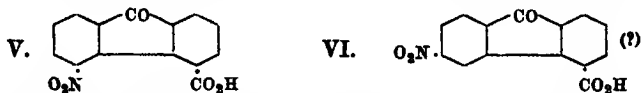


**Methylester**  $C_{15}H_{10}O_3 = O:C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 775). B. Neben der freien Säure beim Erhitzen von Diphensäure-monomethylester oder -dimethylester mit 95%iger oder 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2074). — F: 139°.

**Äthylester**  $C_{16}H_{12}O_3 = O:C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 775; E I 370). B. In geringer Menge beim Erhitzen von Diphensäure-diäthylester mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2074).

**Amid**  $C_{14}H_{10}O_2N = O:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 775). B. Neben der freien Säure beim Erhitzen von Diphensäure-monoamid, Diphensäure-diamid oder Diphensäure-imid mit 95%iger oder 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2074).

**Nitril, 4-Cyan-fluorenon**  $C_{14}H_7ON = O:C_{13}H_7 \cdot CN$  (H 775; E I 370). B. In geringer Menge bei der Vakuumdestillation von 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid (BELL, *Soc.* 1928, 3248).



**5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel V. B. Beim Erhitzen von 6-Nitro-diphensäure mit konz. Schwefelsäure auf 155° (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1330). Neben überwiegenden Mengen 7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) beim Kochen von Fluorenon-carbonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,42) (M., H.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 238—239° (korr.) (M., H.). — Läßt sich nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2238). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 100° 2.5.7-Trinitro-fluorenon-carbonsäure-(4)(?) (B., R.). — Chinidinsalz.  $[\alpha]_{D_{25}}^{20}$ : ca. —20,6° (Chloroform; c = 2,5) (B., R.). — Morphinsalz. Krystalle (aus Alkohol).  $[\alpha]_{D_{25}}^{20}$ : —73,5° (14,7 n-Eisigsäure; c = 2) (B., R.).

**6-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4)(?)**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel VI. B. Durch Erhitzen von 5-Nitro-diphensäure mit Schwefelsäure auf 160° (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2238). — Krystalle (aus Eisessig). F: 282°.

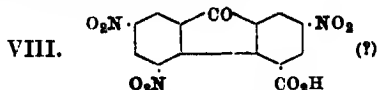
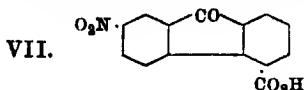
**7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel VII auf S. 536. B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-diphensäure mit konz. Schwefelsäure auf 150—160° (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1329). Neben wenig 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) beim Kochen von Fluorenon-carbonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,42) (M., H., *Am. Soc.* 49, 1330). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

F: 269—269,5° (korr.; Zers.). — Gibt bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Permanganat in siedender Kaliumcarbonat-Lösung und mit konz. Salpetersäure in Gegenwart von Mangan(II)-nitrat Hemimellitsäure.

**Methylester**  $C_{15}H_8O_2N = O_2N \cdot C_{15}H_8O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 203° bis 204° (korr.) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1329).

**Chlorid**  $C_{15}H_8O_2NCl = O_2N \cdot C_{15}H_8O \cdot COCl$ . B. Aus der Säure und Phosphorpentachlorid in siedendem Toluol (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1330). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 207,5—208° (korr.).

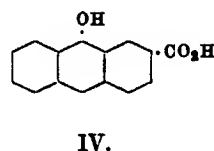
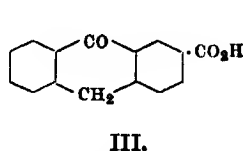
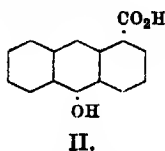
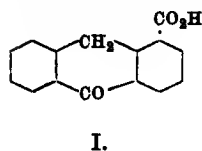
**Amid**  $C_{15}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_{15}H_8O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Ammoniak auf das Chlorid in Benzol (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1331). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 270—271° (korr.). Löst sich etwas in heißem Butylalkohol, leichter in heißem Eisessig; unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.



**2.5.7-Trinitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (?)**  $C_{14}H_6O_8N_3$ , Formel VIII. B. Durch Erhitzen von 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 100° (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2238). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 254—255°.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_8$ .

1. **10 - Oxo - 9.10 - dihydro - anthracen - carbonsäure - (1), Anthron - (9) - carbonsäure-(4)** bzw. **10 - Oxy - anthracen - carbonsäure - (1), Anthranol - (9) - carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{10}O_8$ , Formel I bzw. II (H 776). B. Neben dem Lacton der 9-Oxy-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) bei der Reduktion von Anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zinn und rauchender Salzsäure in Gegenwart von wenig Platin(IV)-chlorid in siedendem Eisessig (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1777). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 252°. — Überführung in ein Dihydrodianthron-Derivat durch Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung: B., C., G., B. 57, 1778. Gibt mit Acetanhydrid und Pyridin 10-Acetoxy-anthracen-carbonsäure-(1) (S. 240).



2. **9 - Oxo - 9.10 - dihydro - anthracen - carbonsäure - (2), Anthron - (9) - carbonsäure - (2)** bzw. **9 - Oxy - anthracen - carbonsäure - (2), Anthranol - (9) - carbonsäure - (2)**  $C_{15}H_{10}O_8$ , Formel III bzw. IV (H 776). Überführung in ein Dihydrodianthron-Derivat durch Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung: BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780 Anm. Gibt mit Acetanhydrid und Pyridin 9-Acetoxy-anthracen-carbonsäure-(2) (S. 241).

3.  **$\alpha$  - Oxo -  $\beta$ . $\beta$  - diphenylen - propionsäure, Fluorenyl - (9) - glyoxylsäure, Diphenylenbrenztraubensäure** bzw.  **$\alpha$  - Oxy - fluorenylideneisessigsäure,  $\alpha$  - Oxy -  $\beta$ . $\beta$  - diphenylen - acrylsäure**  $C_{15}H_{10}O_8 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{C} : C(OH) \cdot CO_2H$ , **Fluorenoxalsäure.**

**Fluorenoxalsäure-methylester** ( $\alpha$ -Oxy- $\beta$ . $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester)  $C_{16}H_{12}O_8 = C_{15}H_9 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_{15}H_9 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Ist in festem Zustand vollständig, in Eisessig-Lösung nach der Einstellung des Gleichgewichts zu 59% enolisiert (durch Bromtitration bestimmt) (KUHN, LEVY, *B.* 61, 2243, 2247). — B. Aus Oxalsäure-dimethylester und Fluoren bei Gegenwart von Kaliummethylat in Methanol + Äther (K., L., *B.* 61, 2243). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 117,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Farbintensität der frisch bereiteten gelben Lösung in Eisessig nimmt in wenigen Sekunden um ca.  $\frac{1}{2}$  ab (K., L., *B.* 61, 2241). Löst sich in verd. Alkalilauge in der Kälte, in Dicarbonat- und Sodalösung erst beim Erwärmen. — Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff und Erwärmen des Ozonids mit Wasser entstehen Fluorenon und Oxalsäure-monomethylester. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in absol. Alkohol Fluorenyl-(9)-glykolsäure-methylester (S. 234). Gibt mit Brom in Eisessig 9-Brom-

fluorenoxalsäure-methylester (s. u.). Bei der Einw. von alkal. Hypojodit-Lösung entsteht 9-Jod-fluoren. Gibt mit 4-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) in Alkohol bei 0° Fluorenon-[4-nitro-phenylhydrazon].

**Fluorenoxalsäure-methylester-oxim,  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ , $\beta$ -diphenylen-propionsäure-methylester**  $C_{16}H_{13}O_2N = C_{12}H_9 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Fluorenoxalsäure-methylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat (KUH, LEVY, *B.* 61, 2246). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 190° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Aceton, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

**Fluorenoxalsäure-äthylester, Fluorenoxalester**  $C_{17}H_{14}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_{13}H_9 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*H* 776; *E I* 370). Zur Bildung aus Fluoren und Oxalester (*H* 776; *E I* 370) vgl. v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* 422, 223. — *F:* 89—90° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 62, 148 Anm. 6). — Zerfließt beim Aufbewahren auch im verschlossenen Gefäß zu einem tief gelben Öl (v. B., *A.*). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther Fluorenyl-(9)-glykolsäure-äthylester (WISLICIENUS, WEITEMEYER, *B.* 54, 978; SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2134), bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender verdünnter Salzsäure Fluorenyl-(9)-glykolsäure (Wl., WEI., *A.* 486, 4). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (*D:* 1,4) in Eisessig unterhalb 70° 2,9,2',9'-Tetra-nitro-difluorenyl-(9,9') (?) (*E II* 5, 691) (Wl., WEI., *A.* 486, 4; vgl. NENITZESCU, ISACESCU, *B.* 63 [1930], 2489).

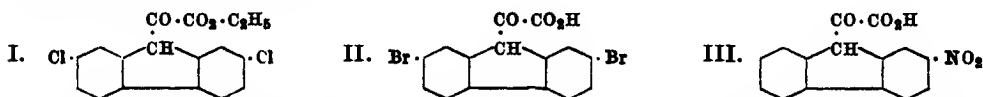
**Fluorenoxalsäure-hydrazid**  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Fluorenoxalsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICIENUS, WEITEMEYER, *A.* 486, 6). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 350°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Die alkoh. Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

**Fluorenoxalsäure-isopropylidenhydrazid**  $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Fluorenoxalsäure-hydrazid mit Aceton und etwas Eisessig (WISLICIENUS, WEITEMEYER, *A.* 486, 6). — Krystalle (aus Eisessig). *F:* 216°.

**Fluorenoxalsäure-benzylidenhydrazid**  $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von Fluorenoxalsäure-hydrazid mit Benzaldehyd und etwas Eisessig in Alkohol (WISLICIENUS, WEITEMEYER, *A.* 486, 6). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 350°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**2,7-Dichlor-fluorenoxalsäure-äthylester**  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2$ , Formel I bzw. desmotrope Form. *B.* Analog 2,7-Dibrom-fluorenoxalsäure-äthylester (s. u.) (SIEGLITZ, SCHATZKES, *B.* 54, 2077). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F:* 155—156°.

**9-Brom-fluorenoxalsäure-methylester,  $\beta$ -Brom-diphenylenbrenztraubensäure-methylester**  $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Fluorenoxalsäure-methylester und Brom in Eisessig (KUH, LEVY, *B.* 61, 2246). — Tafeln. *F:* 94,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther. Unlöslich in Alkalien. — Gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung langsam Silberbromid.



**2,7-Dibrom-fluorenoxalsäure**  $C_{15}H_9O_2Br_2$ , Formel II bzw. desmotrope Form. *B.* Neben 2,7-Dibrom-fluoren bei kurzem Erwärmen des Äthylesters mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (SIEGLITZ, *B.* 53, 2243). — Orangefelbe Nadeln (aus Eisessig). *F:* 243° (Zers.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braungrün gefärbt. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 2,7-Dibrom-fluorenon. — Phenylhydrazon  $C_{21}H_{14}O_2N_2Br_2$ . *F:* 211—212° (Zers.).

**Methylester**  $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. *B.* Analog dem Äthylester (s. u.) (SIEGLITZ, *B.* 53, 2243). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 153—154° zu einer trüben Flüssigkeit. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther 2,7-Dibrom-fluorenyl-(9)-glykolsäure-methylester. — Phenylhydrazon  $C_{22}H_{16}O_2N_2Br_2$ . *F:* 188—189° (Zers.).

**Oxim des Methylesters**  $C_{16}H_{11}O_2NBr_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Benzol). *F:* 209—210° (Zers.) (SIEGLITZ, *B.* 53, 2243, 2244).

**Äthylester**  $C_{17}H_{11}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 2,7-Dibrom-fluoren und Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol + Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (SIEGLITZ, *B.* 53, 1241). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F:* 176°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung braun. — Reagiert mit amalgamiertem Aluminium analog dem Methylester (s. o.). Die Natriumverbindung gibt mit Jod in Alkohol

2.7.2'.7'-Tetrabrom-difluorenyl-(9.9') (S., B. 53, 2249). — Phenylhydrazon  $C_{23}H_{18}O_2N_2Br_4$ . F: 182—183° (Zers.).

Oxim des Äthylesters  $C_{17}H_{13}O_2NBr_3 = C_{15}H_9Br_3 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Prismen (aus Alkohol). F: 226—228° (Zers.) (SIEGLITZ, B. 58, 2244).

2-Nitro-fluorenoxalsäure  $C_{15}H_9O_2N$ , Formel III auf S. 537 bzw. desmotrope Form. B. Bei vorsichtigem Erwärmen des Äthylesters mit 5%iger Natronlauge (WISLICIENUS, WEITEMEYER, A. 486, 7). — Gelbe Krystalle mit 1  $H_2O$ (?) (aus Eisessig). F: 183°. Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzgrüne Färbung.

Methylester  $C_{16}H_{11}O_2N = O_2N \cdot C_{15}H_9 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 2-Nitro-fluorenoxalsäure mit 4%iger methylalkoholischer Salzsäure (WISLICIENUS, WEITEMEYER, A. 486, 8). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 120°.

Äthylester  $C_{17}H_{13}O_2N = O_2N \cdot C_{15}H_9 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. B. Aus 2-Nitro-fluoren und Oxalater in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Benzol (WISLICIENUS, WEITEMEYER, A. 486, 6). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 143°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende braunrote Färbung. — Phenylhydrazon. F: 192°. — Gibt ein gelbes, amorphes Kupfersalz und ein orangefarbenes Nickelsalz.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{13}O_3$ .

1. 3-Oxo-1.3-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure  $C_{26}H_{21}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . cis-Form<sup>1)</sup>. B. Beim Kochen von  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure-methylester mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLEB, GOODWIN, Am. Soc. 49, 226). Bei der Einw. von Kalilauge auf  $\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -acetoxyimino- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester (Syst. Nr. 1417) (K., G., Am. Soc. 49, 226). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 124°. Löslich in Sodaaflösung. — Reduziert Permanganat in Aceton. Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform Benzoylameisensäure. Gibt beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und methylalkoholischer Kalilauge 6-Oxo-3.5-diphenyl-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4284). — Kupfersalz. Krystallinisch.

Oxim  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von konz. Kalilauge auf 6-Oxo-3.5-diphenyl-1.2-oxazin; es geht bei der Einw. von Säuren wieder in die Ausgangsverbindung über (KOHLEB, GOODWIN, Am. Soc. 49, 221).

$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure  $C_{16}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . cis-Form. B. In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Behandeln von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure mit Brom in siedendem Chloroform (KOHLEB, PETERSON, BICKEL, Am. Soc. 56 [1934], 2003; vgl. K., Am. Soc. 50, 228). — Tafeln oder Prismen. F: 195° (K., P., B.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Dicarbonat-Lösung Phenylglyoxylsäure und geringe Mengen Benzoesäure (K., P., B.).

2. 3-Oxo-1.3-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-acrylsäure, Benzyliden-benzoylessigsäure  $C_{16}H_{13}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C:(CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . 1-Methylester  $C_{28}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C:(CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (E I 371). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPF, A. 423, 339.

3. 3-Oxo-1-phenyl-3-[4-carboxy-phenyl]-propen-(1),  $\omega$ -Benzyliden-acetophenon-carbonsäure-(4), Chalkon-carbonsäure-(4'), 4-Cinnamoyl-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 371). Zur Bildung aus Acetophenon-carbonsäure-(4) und Benzaldehyd vgl. PFEIFFER, KOLLBACH, HAACK, A. 460, 147. — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 234°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbenem Farb.

4-[3-Chlor-cinnamoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, KOLLBACH, HAACK, A. 460, 147). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

4. 3-Oxo-1.1-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(8), Diphenylmethylen-brenztraubensäure, Benzhydrylidenbrenztraubensäure  $C_{18}H_{15}O_3 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -diphenylmethylen-propiolacton (Syst. Nr. 2515)

<sup>1)</sup> Die trans-Form (F: 128°) wird nach dem Literatur-Schlustermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von KOHLEB, PETERSON, BICKEL (Am. Soc. 56 [1934], 2002, 2006) beschrieben. Eine von KOHLEB (Am. Soc. 50, 227) als trans- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure angegebene Ver-

bindung (F: 202°) ist als  $\alpha$ , $\gamma$ -Diphenyl-tetronsäure  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot OH$   
 $OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5$  (Syst. Nr. 2483) erkannt worden (K., P., B., Am. Soc. 56, 2001, 2005).

mit Barytwasser (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 17). Beim Kochen von  $\alpha$ -Diphenylmethylen-äthylenoxyd- $\alpha'$ -carbonsäure-äthylester mit Salzsäure oder Kalilauge (Str., R.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat oder 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder beim Behandeln mit starken Alkalien Benzophenon. Gibt beim Behandeln mit Brom Diphenylmethylen-brombrenztraubensäure. Läßt sich nur schwer verestern.

**Äthylester**  $C_{16}H_{14}O_6 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Diphenylmethylen-brenztraubensäure und Äthyljodid in Äther (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 19). Bei der Einw. von Acetanhydrid auf  $\alpha$ -Diphenylmethylen-äthylenoxyd- $\alpha'$ -carbonsäure-äthylester (Str., R., *Helv.* 4, 18). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther + Petroläther). F: 110°. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff Diphenylmethylen-brombrenztraubensäure-äthylester.

**2-Brom-3-oxo-1.1-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3), Diphenylmethylen-brombrenztraubensäure**  $C_{16}H_{13}O_3Br = (C_6H_5)_2C:CBBr \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Diphenylmethylen-brenztraubensäure mit Brom (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 20). Beim Kochen von  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -diphenylmethylen-äthylenoxyd- $\alpha'$ -carbonsäure-äthylester mit konz. Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure (Str., R.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 224°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig Benzophenon.

**Äthylester**  $C_{18}H_{15}O_3Br = (C_6H_5)_2C:CBBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diphenylmethylen-brenztraubensäure-äthylester und Brom in Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 20). Aus dem Silbersalz der Diphenylmethylen-brombrenztraubensäure und Äthyljodid in siedendem Äther (Str., R.). — Krystalle (aus Äther). F: 162°.

**5. 3-Oxo-3-p-diphenylpropen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[4-Phenylbenzoyl]-acrylsäure**  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Maleinsäureanhydrid mit Diphenyl- und Aluminiumchlorid in Benzol auf 60—70° (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2158). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167—168°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in kaltem Benzol und Toluol. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. —  $AgC_{16}H_{11}O_4$ .

**Methylester**  $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 73,5—74° (ODDY, *Am. Soc.* 45, 2158). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Äther.

**6. 1.1-Diphenyl-cyclopropanon-(3)-carbonsäure-(2) bzw. 1.1-Diphenyl-cyclopropan-(2)-ol-(3)-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_3 =$   
 $(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \end{array}$  bzw.  $(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CO_2H \\ \diagdown C \cdot OH \end{array}$ .

**Äthylester**  $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C_2HO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben  $\alpha$ -Diphenylmethylen-äthylenoxyd- $\alpha'$ -carbonsäure-äthylester und anderen Produkten aus Diphenylketen und Diazoessigester in Äther bei 15—20° (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 11, 14). — Nadeln (aus Äther). F: 140°. Destilliert in geringer Menge unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester. Als einbasische Säure titrierbar. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure eine blaue, mit konz. Schwefelsäure eine blaßrote Färbung, die erst in Grün, dann infolge Zersetzung in Braunschwarz übergeht. Gibt mit Eisenchlorid in Methanol eine tieflaue Färbung. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff 2-Brom-1.1-diphenyl-cyclopropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester. Bei längerem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung erhält man eine nicht näher beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 125°.

**2-Brom-1.1-diphenyl-cyclopropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{15}O_3Br =$   
 $(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. GRAHAM, MACBETH, *Soc.* 121, 2601. — B. Aus der vorangehenden Verbindung und Brom in Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, REBER, *Helv.* 4, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (Str., R.). Zersetzlich. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus (Str., R.).

**7. 9-Methyl-fluoren-oxalylsäure-(9), 9-Methyl-fluorenyl-(9)-glyoxylsäure, 9-Methyl-fluorenoxalsäure**  $C_{16}H_{14}O_3 =$   
 $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$ .

**Äthylester**  $C_{18}H_{16}O_3 = C_{15}H_{13}(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 778).  $KP_{15}$ : 208—210° (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* 422, 223).

**4. Oxo-carbonsäuren**  $C_{17}H_{14}O_3$ .

**1. 2-Oxo-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Phenyl-cinnamoylessigsäure**  $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (H 779). Die von CLAISEN, EWAN (*A.* 284, 283) so formulierte Verbindung wird von ASANO, ARATA (*C.* 1940 II, 769) als

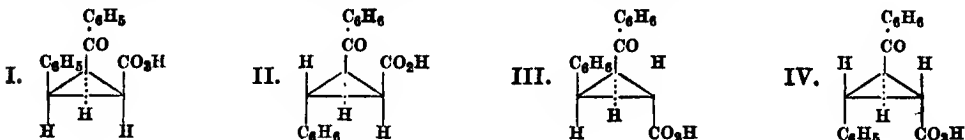
$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl-tetraonsäure  $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot OH \\ | \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$  angesehen.

2. **4-Oxo-2,4-diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-crotonsäure,  $\beta$ -Phenacyl-zimtsäure**  $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Neben einem nicht näher untersuchten Isomeren bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder von Natriummethylatlösung auf 4,6-Diphenyl-pyron-(2) (Syst. Nr. 2469) (KOHLER, *Am. Soc.* 44, 383, 384). Bei der Einw. von konz. Natronlauge auf 4,6-Diphenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(3)-methylester in heißem Alkohol (K., BARRETT, *Am. Soc.* 46, 749). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 138° (Zers.) (K., B.). — Wird durch Permanganat in Aceton zu Benzoesäure und Oxalsäure, in Dicarbonat-Lösung bei 0° zu Dibenzoylmethan oxydiert (K.). Geht bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure in 4,6-Diphenyl-pyron-(2) über (K., B.).

**Methylester**  $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (KOHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 749). — Nadeln (aus Methanol oder Äther + Petroläther). F: 83°. — Geht sehr leicht, z. B. bei der Einw. geringer Mengen Säuren oder Alkalien oder beim Behandeln mit Natrium und Methyljodid in Äther, in 4,6-Diphenyl-pyron-(2) über.

3. **2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)**  $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ . Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Stereoisomeren vgl. STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2569; SCH., *J. pr.* [2] 184 [1932], 240.

a) **Bei 157–157,5° schmelzende Form, 2<sup>c</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>), 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) Nr. I**  $C_{17}H_{14}O_3$ , Formel I. *B.* Aus 2<sup>c</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 145–146° (Oxysäure Ia; S. 237) oder besser aus der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 171–172° (Oxysäure Ib; S. 238) durch Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2580). Beim Erwärmen des Methylesters (s. u.) mit einem Gemisch aus 2 Tln. Eisessig, 1 Tl. Wasser und wenig konz. Schwefelsäure (ST., SCH.). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther + Petroläther). F: 157–157,5°. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in die bei 136–137° schmelzende Form (Nr. IV; S. 541) über. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Sodalösung  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimsäure. Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid erhält man ein bei 185–190° schmelzendes, in Sodalösung unlösliches Produkt.



**Methylester**  $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Methylester der 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Ia beim Aufbahren mit Chromtrioxyd in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2579). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 115–116°. — Ziemlich beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung und gegen Brom in Chloroform. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

**Oxim des Methylesters**  $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 201–202° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2579).

**Semicarbazon des Methylesters**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Äther). F: 253–255° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2579).

b) **Bei 174–175° schmelzende Form, 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>), 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) Nr. II**  $C_{17}H_{14}O_3$ , Formel II (E I 373 als höher schmelzende Form bezeichnet). *B.* Beim Erwärmen des Methylesters (S. 541) mit einem Gemisch aus 4 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser und wenig konz. Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2582). Bei der Oxydation von 2<sup>t</sup>-Phenyl-3<sup>c</sup>-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1<sup>c</sup>) vom Schmelzpunkt 122° und vom Schmelzpunkt 168° (Oxysäure IIa und IIb; S. 238) mit Chromtrioxyd in Eisessig (ST., SCH., *B.* 61, 2318). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 174–175° (ST., SCH., *B.* 60, 2582). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Sodalösung  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimsäure (ST., SCH., *B.* 61, 2318).

**Semicarbazon**  $C_{15}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . F: 194–195° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 61, 2318).



**Methylester**  $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus den Methylestern der 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäuren-(1) Nr. IIa und IIb (S. 238, 239) beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2582; 61, 2318). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 93°.

**Äthylester**  $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 373). *F.*: 103° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2582).

c) *Bei 153—154° schmelzende Form, 2t-Phenyl-3t-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1c), 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) Nr. III*  $C_{17}H_{14}O_2$ , Formel III (E I 373 als niedriger-schmelzende Form bezeichnet). *B.* Beim Erwärmen von 2t-Phenyl-3t-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1c) vom Schmelzpunkt 185° bis 186° (Oxysäure Nr. III a; S. 239) mit Chromtrioxyd in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2583). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 153—154°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure.

**Methylester**  $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Methylester der 2-Phenyl-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) Nr. IIIa (S. 239) beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2583). Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (Str., Sch.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 66—67°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Petroläther. — Ist gegen Brom in Chloroform beständig.

**Äthylester**  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 374). Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 93—94° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2584). — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig und Verseifen mit alkoh. Kalilauge  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenacyl-hydrozimtsäure.

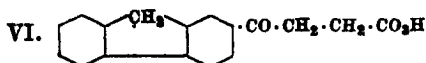
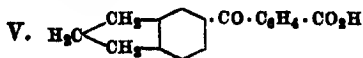
d) *Bei 136—137° schmelzende Form, 2c-Phenyl-3t-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1c), 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) Nr. IV*  $C_{17}H_{14}O_2$ , Formel IV. *B.* Aus der bei 157—157,5° schmelzenden Form (Nr. I; S. 540) und aus deren Methylester beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2580, 2584). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 136—137°. — Wird beim Kochen mit Essigsäure + Schwefelsäure oder Pyridin nicht umgelagert. Beständig gegen Brom in Chloroform. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung nicht. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat  $\alpha$ -Phenacyl-hydrozimtsäure.

**Oxim**  $C_{17}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot C(N:OH) \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 166—167° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2585).

**Methylester**  $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2585). — *F.*: 66—67,5°.

4. *2-[2-Carboxy-benzyl]-indanon-(1), 2-[2-Carboxy-benzyl]-hydrindon-(1)*  $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Inaktive Form (E I 374). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2,2')-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 220—222° und das Phenylhydrazid des 2-[2-Carboxy-benzyl]-hydrindons-(1) (Syst. Nr. 2048) (LUCAS, KOWALSKI, *B.* 58, 2827).

5. *5-[2-Carboxy-benzoyl]-hydrinden, 2- $\beta$ -Hydrindoyl-benzoessäure*  $C_{17}H_{14}O_3$ , Formel V. *B.* Bei 15-stdg. Kochen von Hydrinden mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (V. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1165). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 169°. Nicht unzersetzt destillierbar. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad 3-[Hydrindyl-(5)]-phthalid und geringe Mengen 5-[2-Carboxy-benzyl]-hydrinden. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (15%  $SO_2$ ) auf 60—70° 2,3-Trimethylen-anthrachinon und 1,2-Trimethylen-anthrachinon (E II 7, 754). Liefert bei der Kalischmelze bei 290° Hydrinden-carbonsäure-(5). — Ammoniumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser.



6.  *$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[fluorenyl-(2)]-buttersäure, 2-[ $\beta$ -Carboxy-propionyl]-fluoren*  $C_{17}H_{14}O_3$ , Formel VI. *B.* Aus Fluoren, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D.R.P. 376635; *C.* 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 285). — *F.*: 109°.

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{16}O_3$ .

1. 1-Oxo-1.5-diphenyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), 4-Phenyl-1-benzoyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Cinnamyl-benzoyl-essigsäure  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

l-Menthylester  $C_{20}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (E I 376). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der höherschmelzenden Form in Benzol: RUFÉ, A. 423, 330, 339. — Die niedrigerschmelzende Form konnte bei späteren Versuchen nicht mehr rein erhalten werden (KLAGI, A. 420, 75).

2. 4-Oxo-4-phenyl-2-benzyl-buten-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -benzoyl-crotonsäure  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]-crotonsäure  $C_{18}H_{15}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge bei vorsichtigem Verseifen von 6-[4-Chlor-phenyl]-4-benzyl-pyrron-(2)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 2619) mit methylalkoholischer Natronlauge (KOHLEB, SMITH, Am. Soc. 44, 631). — F: ca. 147° (Zers.).

3. 1-Oxo-1.3-diphenyl-penten-(2)-carbonsäure-(4),  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-vinyllessigsäure  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

1.3-Diphenyl-4-cyan-penten-(2)-on-(1), Phenyl- $[\beta$ -phenyl- $\gamma$ -cyan- $\alpha$ -butenyl]-keton  $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus Phenyl-benzoyl-acetylen und  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-methylester in Natriummethylat-Lösung (KOHLEB, BARRETT, Am. Soc. 46, 750). — Prismen (aus Methanol). F: 129°. — Reduziert Permanganat-Lösung. Gibt eine gelbe Natrium-Verbindung.

4. 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)  $C_{18}H_{16}O_3 =$

$OC \cdot CH(C_6H_5) \rangle CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von höherschmelzender 1.3-Diphenyl-butan-

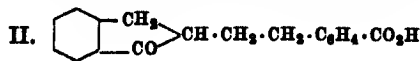
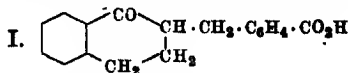
tricarbonsäure-(1.2.4) (E II 9, 719) auf 220—230° (HENZE, J. pr. [2] 119, 167). In geringer Menge bei 20-stdg. Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan (E II 9, 720) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (H., J. pr. [2] 113, 219, 221; 119, 165). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). F: 158°. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (H., J. pr. [2] 113, 220). Gibt bei der Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure (H., J. pr. [2] 119, 169); bei der Oxydation mit Salpetersäure (D:1,2) entstehen geringe Mengen einer bei ca. 225° schmelzenden Säure (H., J. pr. [2] 119, 165). Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 2.5-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (H., J. pr. [2] 119, 168). — Silbersalz. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (H., J. pr. [2] 113, 220). Unbeständig (H., J. pr. [2] 119, 168). — Kupfersalz. Blauer Niederschlag. Unlöslich (H., J. pr. [2] 113, 168).

Oxlm  $C_{18}H_{17}O_3N =$   
 $HO \cdot N : C \cdot CH(C_6H_5) \rangle CH \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt

sich bei 183° unter Rotfärbung (HENZE, J. pr. [2] 119, 168).

Methylester  $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C_5H_9O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Methyljodid (HENZE, J. pr. [2] 119, 168). — Krystalle (aus Methanol). F: 99°.

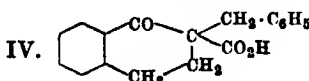
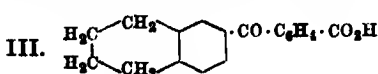
5. 2-[2-Carboxy-benzyl]-tetralon-(1) oder 2-[2-Carboxy- $\beta$ -phenäthyl]-hydrindon-(1)  $C_{18}H_{16}O_3$ , Formel I oder II. B. Durch Kochen von Hydrindon-(1)-tetralon-(1)-spiran-(2.2') (E II 7, 755) mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (LEUCHS, REINHART, B. 57, 1209, 1210). — Nadeln (aus Benzol). F: 113—115°. Die gepulverte Substanz reizt zum Niesen. — Geht bei der Destillation im Vakuum wieder in Hydrindon-(1)-tetralon-(1)-spiran-(2.2') über.



6. 2-[2-Carboxy-benzoyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-[2-Carboxy-benzoyl]-tetralin, 2-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzoesäure, o-Tetroyl-(2)-benzoesäure  $C_{18}H_{16}O_3$ , Formel III. B. Beim Erwärmen von Tetralin mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol auf 60—70° (SCHÖFFER, B. 54, 2245; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; C. 1922 II, 1080; Frdl. 13, 387). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol). F: 153—155°. — Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Alkohol 2-[2-Carboxy-benzyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin und wenig 3-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-phthalid (?). Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) 1.2-Tetramethylen-anthrachinon und 2.3-Tetramethylen-anthrachinon. — Ammoniumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

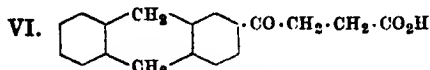
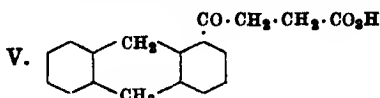
**Methylester**  $C_{19}H_{19}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *B.* 54, 2245; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; *C.* 1922 II, 1080; *Frdl.* 18, 386). — Krystalle. *F.*: 73—74°.

**Essigsäure- $\{2\text{-}[5.6.7.8\text{-tetrahydro-naphthoyl-(2)]\text{-benzoesäure}\}$ -anhydrid oder 3-Acetoxy-3-[tetraaryl-(6)]-phthalid**  $C_{20}H_{21}O_4 = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* 54, 2245; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; *C.* 1922 II, 1080; *Frdl.* 18, 387). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 135°. — Spaltet beim Erhitzen Acetanhydrid ab.



**7. 1-Oxo-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 2-Benzyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{19}O_3$ , Formel IV.

**Äthylester**  $C_{20}H_{21}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle$ . *B.* Durch Umsetzung von Tetralon (1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natrium und Benzylchlorid in Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (LEUCHS, *B.* 61, 146). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 76—77°. Ziemlich leicht löslich in Petroläther und Alkoholen, sehr leicht in anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 2-Benzyl-tetralon-(1).



**8.  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[9.10-dihydro-anthranil-(1 oder 2)]-buttersäure, 1 (oder 2)- $\{\beta$ -Carboxy-propionyl]-9.10-dihydro-anthracen**  $C_{17}H_{17}O_3$ , Formel V oder VI. *B.* Aus 9.10-Dihydro-anthracen, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farb., D.R.P. 376635; *C.* 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 285). — *F.*: 156,5—157,5°.

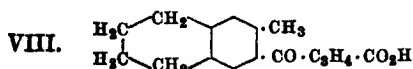
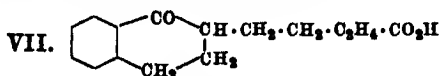
## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{13}O_3$ .

**1. 2.6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_{13}H_{13}O_3 =$   
 $OC \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1) auf 170° unter vermindertem Druck (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1271). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 162°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

**Methylester**  $C_{20}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C_6H_7O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Verestern der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1271). Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (K., HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1023). — Prismen (aus Methanol). *F.*: 107° (K., D.).

**Nitril, 2.6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)**  $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2C_6H_7O \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) auf 180—190° (KOHLEB, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1023). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 81—83°.

**2.6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-semicarbazon**  $C_{30}H_{29}ON_4 =$   
 $(C_6H_5)_2C_6H_7(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CN$ . Prismen (aus Alkohol). *F.*: 194—196° (Zers.) (KOHLEB, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1023).



**2. 1-Oxo-2-[2-carboxy- $\beta$ -phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-[2-Carboxy- $\beta$ -phenäthyl]-tetralon-(1)**  $C_{15}H_{15}O_3$ , Formel VII. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Bis-tetralon-(1)-spiran-(2.2') (E II 7, 756) mit alkoh. Natronlauge (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1212). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 161—162°. Ist im Vakuum unverändert destillierbar. Zersetzt sich oberhalb 250°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. Löslich in Dicarbonat-Lösung. — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

3. **2-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Methyl-7-[2-carboxy-benzoyl]-tetralin, 2-[3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{17}H_{18}O_3$ , Formel VIII auf S. 543. Zur Konstitution vgl. s. FESER, JONES, *Am. Soc.* 60 [1938], 1941. — B. Durch Umsetzung von 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol bei 70° (SCHROETER, *B.* 54, 2248; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; *Frdl.* 18, 388; *C.* 1922 II, 1080) oder in Tetrachloräthan bei 0° (F., J., *Am. Soc.* 60, 1942). — Nadeln (aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 165,5—168° (korr.) (F., J.), 160° (SCH.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 60—70° 4-Methyl-1.2-tetramethylen-anthrachinon (SCH.). — Ammoniumsalz. Krystalle (SCH.).

### 7. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_3$ .

**4'-Cyclohexyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Cyclohexyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{20}H_{30}O_3 = C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben teerigen Produkten aus Cyclohexylbenzol und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2360). — Krystalle (aus Benzol). F: 166—167°. — Wird beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure nicht verändert, beim Erhitzen mit stärkerer Säure zersetzt.

### 8. Oxo-carbonsäuren $C_{27}H_{34}O_3$ .

**Anhydro-azafrinon**  $C_{27}H_{34}O_3 =$   
 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$   
 $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \cdot CO \cdot CH_3$   
 und Derivate s. H 30, 116—117.

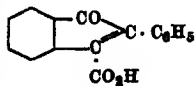
## k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_3$ .

1. **2-[4-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3), 2-Phenyl-indon-4'-carbonsäure**  $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CO \\ CH \end{array} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Amid  $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CO \\ CH \end{array} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von 4.α-Dicyan stilben mit konz. Schwefelsäure (PFIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 92). — Orangefarbene Krystalle (aus Toluol) oder Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Ammoniak. — Gibt bei längerem Kochen mit Natronlauge eine orangefarbene Lösung.

2. **3-Oxo-2-phenyl-inden-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Suspension von Diphenylmaleinsäureanhydrid in Soda-lösung (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13 [1930], 415). — Gelb. F: 315°.



Äthylester  $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Ultraviolettbestrahlung von Diphenylmaleinsäure-diäthylester oder Diphenylfumarsäure-diäthylester in Alkohol in Gegenwart von etwas Brom (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13 [1930], 413, 416). — F: 89°.

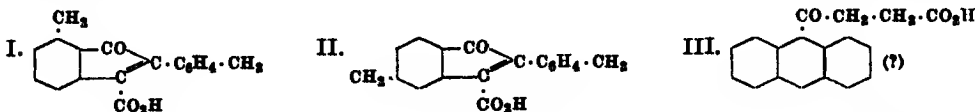
### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_3$ .

1. **α-Dihydro-[2-α-naphthoyl-benzoesäure]**  $C_{18}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  oder  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei partieller Hydrierung von 2-α-Naphthoyl-benzoesäure bei Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1425). — Tafeln (aus Toluol). F: 201°. Leicht löslich in Sodalösung. — Entfärbt Permanganat-Lösung langsam. — Bleisalz. Löslich in Äther und Benzol.

2. **1-Benzyl-inden-oxalylsäure-(3), [1-Benzyl-inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure**  $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(CO \cdot CO_2H) \\ C(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{array} \cdot CH$ .

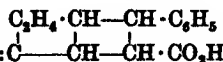
Äthylester  $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Benzyl-inden und Oxal-ester in Natriumäthylat-Lösung (WIBLICHTUS, HENTRICH, *A.* 436, 12, 21). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 130°. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette, mit konz. Schwefelsäure eine carminrote Färbung.

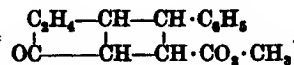
3. **3-Oxo-4 (oder 6)-methyl-2-m-tolyl-inden-carbonsäure-(1), 4 (oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_{14}O_3$ , Formel I oder II. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Ultraviolettbestrahlung von in Sodälösung suspendiertem Di-m-tolyl-maleinsäureanhydrid (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 18 [1930], 420). — Gelbes Krystallpulver. *F:* 325° (Maquennescher Block). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

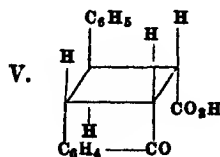
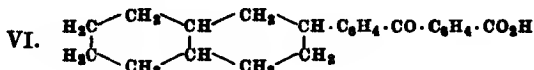
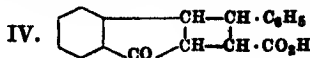


4. **9-[β-Carboxy-propionyl]-anthracen (?) , β-Anthroyl-(9)-propionsäure (?)**  $C_{15}H_{14}O_3$ , Formel III. *B.* Aus Anthracen, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1)</sup> (Höchster Farb., D.R.P. 376635; *C.* 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 285). — *F:* 160°.

5. **4-Phenyl-1.2(CO)-benzoylen-cyclobutan-carbonsäure-(3)**, ζ-Halbtroxinonsäure  $C_{15}H_{14}O_3$ , Formel IV. Die Konfiguration entspricht der Formel V. — *B.* Beim Erhitzen von ζ-Troxinsäure-dichlorid (E II 9, 682) mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1177). — Schuppen (aus verd. Alkohol). *F:* 158°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Ist gegen Permanganat beständig.

Oxim  $C_{15}H_{15}O_3N$  = . *B.* Beim Kochen von ζ-Halbtroxinonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1177). — Krystalle (aus verd. Aceton). *F:* 220° (im vorgeheizten Bad). Löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Methylester  $C_{15}H_{16}O_3$  = . *B.* Durch Veresterung von ζ-Halbtroxinonsäure mit Methanol und Salzsäure (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1177). Beim Behandeln von ζ-Troxinsäure-b-methylester-α-chlorid (E II 9, 682) mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Str., K., *B.* 58, 1178). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F:* 88°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.



### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{22}O_3$ .

**2-[3 (oder 4)-Dekalyl-(2)-benzoyl]-benzoesäure, 3' (oder 4')-[Dekalyl-(2)]-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{24}H_{22}O_3$ , Formel VI. *B.* In sehr geringer Menge aus 2-Phenyl-dekalin (Gemisch von cis- und trans-Form; E II 5, 427) und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (FERRERO, FEHLMANN, *Helv.* 11, 772). — Krystalle (aus Benzol). *F:* 184—186°.

## 1) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$ .

1. **2-α-Naphthoyl-benzoesäure**  $C_{11}H_{12}O_3$  =  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 782; E I 379). *B.* Bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Benzol (H 782) entsteht auch 2-β-Naphthoyl-benzoesäure (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1423; McMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2058). — Tafeln (aus Essigester). Monoklin sphenoidisch

<sup>1)</sup> FIESER, PETERS (*Am. Soc.* 54 [1932], 4355) erhielten nach diesen Angaben neben anderen, nicht isolierten Produkten nur β-[Anthroyl-(2)]-propionsäure (*F:* 228°).

(STEINMETZ, *B.* 54, 1423). Krystalle mit 1  $C_2H_5 \cdot OH$  (aus Alkohol) (WI., WA.-L.). F: 176° (McM.), 174° (WI., WA.-L.). — Gibt in Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig bei teilweiser Hydrierung ein Dihydroderivat (S. 544), bei vollständiger Hydrierung ein Gemisch der 4 stereoisomeren Perhydro- $\alpha$ -naphthylmethan- $\alpha$ -benzoesäuren (E II 9, 70) (WI., WA.-L., *B.* 54, 1426; WI., D.R.P. 325714; *C.* 1920 IV, 681; *Frdl.* 18, 332). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und 2 n-Natronlauge (SCHOLL, SEER, ZINKE, *M.* 41, 601) oder mit verkupferten Zinkstaub und Ammoniak (WI., WA.-L., *B.* 54, 1423) erhält man 2-[ $\alpha$ -Naphthylmethyl]-benzoesäure. Liefert beim Erwärmen mit Fluorsulfonsäure auf 60° 1.2-Benzo-anthraquinon (I. G. Farbenind., D.R.P. 464087; *C.* 1928 II, 1387; *Frdl.* 16, 459).

**Essigsäure-[2- $\alpha$ -naphthoyl-benzoesäure]-anhydrid oder 3-Acetoxy-3- $\alpha$ -naphthyl-phthalid**  
 $C_{20}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_{10}H_7) \\ CO \end{array} \right\rangle O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 16-stdg.

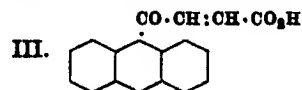
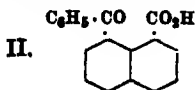
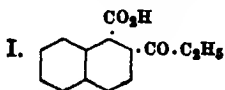
Erwärmen von 2- $\alpha$ -Naphthoyl-benzoesäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (McMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2058). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Äther, Aceton und Chloroform, sehr leicht in Acetanhydrid. — Liefert beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid 3-Phenyl-3- $\alpha$ -naphthyl-phthalid.

2. **2- $\beta$ -Naphthoyl-benzoesäure**  $C_{20}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben überwiegenden Mengen 2- $\alpha$ -Naphthoyl-benzoesäure bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Benzol (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1423; McMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2058). Bei der Oxydation von 9.12-Di- $\beta$ -naphthyl-diphen-succindien-(9.11) (E II 5, 721) mit Chromsäure in Eisessig bei 60—70° (BRAND, TREBBING, *B.* 56, 2547). — Nadeln (aus Toluol). F: 168° (B., T.), 165° (McM.). — Gibt bei der Reduktion mit verkupferten Zinkstaub und Ammoniak 2-[ $\beta$ -Naphthylmethyl]-benzoesäure (KING, *Am. Soc.* 49, 563). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° 1.2-Benzo-anthraquinon (B., T.).

**Essigsäure-[2- $\beta$ -naphthoyl-benzoesäure]-anhydrid oder 3-Acetoxy-3- $\beta$ -naphthyl-phthalid**  
 $C_{20}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_{10}H_7) \\ CO \end{array} \right\rangle O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 4-stdg.

Erwärmen von 2- $\beta$ -Naphthoyl-benzoesäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (McMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2058). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 140°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid 3-Phenyl-3- $\beta$ -naphthyl-phthalid.

3. **2-Benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Benzoyl-naphthoesäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_3$ , Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 3-Phenyl-6.7-benzo-hydrindon-(1) mit alkal. Permanganat-Lösung (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 298). — Nadeln (aus Methanol). F: 139—140°. — Gibt bei der Kalischmelze  $\alpha$ -Naphthoesäure und Benzoesäure.



4. **8-Benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Benzoyl-naphthoesäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_3$ , Formel II. *B.* Aus Naphthalsäure-dichlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan, zuletzt bei 30—40° (MASON, *Soc.* 125, 2119, 2121). — Nadeln (aus Äther oder 70%iger Essigsäure). F: 110—112°; zersetzt sich heftig bei 115—120°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber bis gelbbrauner Farbe; wird durch Schwefelsäure auch beim Erwärmen nicht verändert.

**Äthylester**  $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid und absol. Alkohol (MASON, *Soc.* 125, 2120, 2122). — Prismen. F: 166—167°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe, die beim Erwärmen in Bräunlichgelb übergeht.

**Chlorid**  $C_{16}H_{10}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von 8-Benzoyl-naphthoesäure-(1) mit Thionylchlorid (MASON, *Soc.* 125, 2121). — Krystalle. F: 125—127°. — Wird durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert.

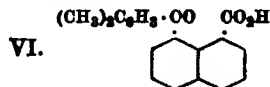
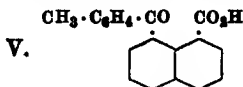
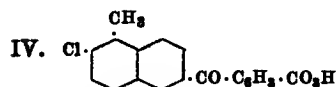
5. **9-[ $\beta$ -Carboxy-acryloyl]-anthracen,  $\beta$ -Anthroyl-(9)-acrylsäure**  $C_{19}H_{12}O_3$ , Formel III. Eine von ODDY (*Am. Soc.* 45, 2158) so formulierte Verbindung ist fraglos das bei 262° schmelzende Addukt aus Anthracen und Maleinsäureanhydrid (vgl. DIELS, ALDER, *A.* 486 [1931], 196) oder die entsprechende Säure (BEILSTEIN-Redaktion).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{14}O_3$ .

1. **1-Methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[5-Methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{19}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2-Chlor-1-methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[6-Chlor-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure  $C_{19}H_{13}O_3Cl$ , Formel IV. B. Aus 2-Chlor-1-methyl-naphthalin, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, SEEB, ZINKE, M. 41, 591). — An der Luft verwitternde Krystalle (aus Benzol). F:  $182^\circ$  (unkorr.). Sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (14%  $SO_3$ ) auf  $50^\circ$  oder beim Behandeln mit Thionylchlorid und dann mit Aluminiumchlorid 4'-Chlor-3'-methyl-[benzo-1',2':1,2-anthracinon] (E II 7, 761); über ein Nebenprodukt dieser Reaktion, das sich in eine Dioxo-Verbindung  $C_{19}H_{13}O_2$  (E II 7, 761) überführen ließ, vgl. SCH., S., Z., M. 41, 595.

2. **8-o-Toluylnaphthalin-carbonsäure-(1), 8-o-Toluylnaphthoesäure-(1)**  $C_{19}H_{14}O_3$ , Formel V. B. Durch Umsetzung von Naphthalsäureanhydrid mit o-Tolylmagnesiumbromid in Toluol + Äther (WEISS, FASTMANN, M. 47, 730). — Krystalle (aus Eisessig). F:  $183^\circ$  bis  $184^\circ$ . — Liefert beim Kochen mit 50%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig 3-o-Toluylnaphthalid  $C_{10}H_7 \cdot \begin{array}{c} CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \cdot O$  (Syst. Nr. 2470).



3. **8-p-Toluylnaphthalin-carbonsäure-(1), 8-p-Toluylnaphthoesäure-(1)**  $C_{18}H_{14}O_3$ , Formel V. B. Durch Umsetzung von Naphthalsäure-dichlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (MASON, Soc. 125, 2120, 2122). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F:  $175-177^\circ$  bei langsamem Erhitzen; schmilzt nach dem Eintauchen in ein auf  $125^\circ$  erhitztes Bad bei  $135-137^\circ$ , erstarrt wieder und schmilzt erneut bei  $175-176^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; die Lösung nimmt auf Zusatz von wenig Salpetersäure grüne Fluorescenz an.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_3$ .

1. **8-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-naphthoesäure-(1)**, 1,8-m-Xyloynaphthalin-carbonsäure  $C_{20}H_{16}O_3$ , Formel VI. B. In geringer Menge bei der Umsetzung von Naphthalsäuredichlorid mit m-Xylol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (MASON, Soc. 125, 2120, 2122). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F:  $214-215^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure tief orangegelb.

2. **8-[2,5-Dimethyl-benzoyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-[2,5-Dimethyl-benzoyl]-naphthoesäure-(1)**, 1,8-p-Xyloynaphthalin-carbonsäure  $C_{20}H_{16}O_3$ , Formel VI. B. In sehr geringer Menge aus Naphthalsäuredichlorid, p-Xylol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (MASON, Soc. 125, 2120, 2122). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F:  $158-159^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure bräunlichgelb.

3. **8-[3,4-Dimethyl-benzoyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-[3,4-Dimethyl-benzoyl]-naphthoesäure-(1)**, 1,8-o-Xyloynaphthalin-carbonsäure  $C_{20}H_{16}O_3$ , Formel VI. B. In geringer Menge aus Naphthalsäuredichlorid, o-Xylol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (MASON, Soc. 125, 2120, 2122). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F:  $147-148^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe; auf Zusatz von wenig Salpetersäure wird die Lösung orangebraun.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{21}H_{18}O_3$ .

1. **2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(3)-on-(6)-carbonsäure-(1)**  $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CH(C_6H_5) \\ \diagdown \quad CO \end{array} CH \cdot CO_2H$ .

2-Phenyl-4-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(3?)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{18}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CH(C_6H_5) \\ \diagdown \quad CO \end{array} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(?)$ . B. Neben überwiegenden Mengen 2-Phenyl-4-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester bei der Einw. von

2-Chlor-dibenzylidenaceton auf Acetessigester in siedender Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2869). — Tafeln (aus Alkohol). F: 107°. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarben. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 2-Chlor-benzoessäure. Liefert beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in Eisessig 1-Phenyl-3-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(2)-on-(5).

2. **2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)**  $C_{21}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2H$ .

2-Phenyl-4-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{21}O_8Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel.

Entsteht ferner bei gelindem Erwärmen von 5-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-octen-(1)-dion-(3,7)-carbonsäure-(6)-äthylester (S. 590) mit Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2868). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarben. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 2-Chlor-benzoessäure. Liefert beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in Eisessig 1-Phenyl-3-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5).

2-Phenyl-4-[3-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{21}O_8Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 3-Chlor-dibenzylidenaceton mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2869). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 105—106°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 3-Chlor-benzoessäure.

2-Phenyl-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{21}O_8Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2869). — Prismen (aus Alkohol). F: 124—125°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 4-Chlor-benzoessäure.

2-[2-Chlor-phenyl]-4-[3-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{20}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2,3'-Dichlor-dibenzylidenaceton mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2869). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 108—109°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und kaltem Methanol. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 3-Chlor-benzoessäure.

2-[2-Chlor-phenyl]-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{20}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2,4'-Dichlor-dibenzylidenaceton mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2869). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 4-Chlor-benzoessäure.

2-[3-Chlor-phenyl]-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{20}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4Cl) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei kurzem Kochen von 3,4'-Dichlor-dibenzylidenaceton mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2870). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarben. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 4-Chlor-benzoessäure.

### m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$ .

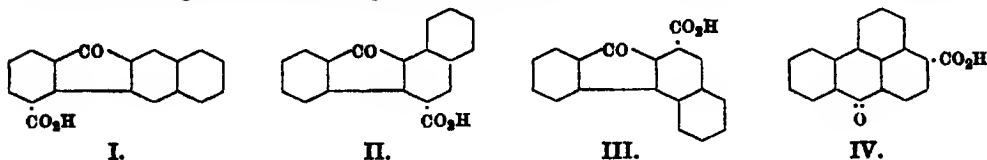
#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_8$ .

1. **2,3-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(5) oder 1,2-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(4)**  $C_{16}H_{10}O_8$ , Formel I oder II. B. Beim Aufbewahren von 3-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* 51, 3148). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 268° (korr.). Mäßig löslich in Toluol, leicht in Eisessig.

2. **3,4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1), Allochrysoketon-carbonsäure**  $C_{16}H_{10}O_8$ , Formel III (H 785; E I 381). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 300—360° entsteht ein violetter Küpenfarbstoff (vielleicht Violanthron, E II 7, 818) (ГЕОРГАКОПОЛ, *Bulet.* 28, 17; C. 1926 II, 892).



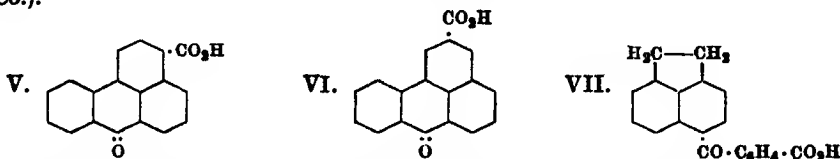
3. **Benzanthron-carbonsäure** - (2)  $C_{18}H_{10}O_3$ , Formel IV. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 2-Methyl-benzanthron mit Kaliumhydroxyd in Nitrobenzol auf ca. 140° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479917; *C.* 1929 II, 2605; *Frdl.* 16, 1439, 1440). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 307—308°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.



4. **Benzanthron-carbonsäure** - (Bz 1)  $C_{18}H_{10}O_3$ , Formel V. *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit Schwefelsäure (Höchster Farb., D.R.P. 420412; *Frdl.* 15, 736). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Bz1-Methyl-benzanthron mit Kaliumhydroxyd und Nitrobenzol auf 150° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479917; *C.* 1929 II, 2605; *Frdl.* 16, 1440). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 350—355° (Höchster Farb.), ca. 335° (I. G. Farbenind.). Löst sich in kalter Sodalösung mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe und gelber Fluorescenz (I. G. Farbenind.).

Chlorid  $C_{18}H_9O_2Cl = C_{17}H_9O \cdot COCl$ . Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid Bz1-Benzoyl-benzanthron (E II 7, 786) (Höchster Farb., D.R.P. 420412; *Frdl.* 15, 736).

Nitril, Bz1-Cyan-benzanthron  $C_{18}H_9ON = C_{17}H_9O \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen von Bz1-Brom-benzanthron mit Kupfer(I)-cyanid ohne Lösungsmittel auf 200—210° oder in Pyridin auf 150° (KALLE & Co., D.R.P. 467118; *Frdl.* 16, 1454). Aus Bz1-Amino-benzanthron nach SANDMEYER (Höchster Farb., D.R.P. 420412; *Frdl.* 15, 736). — Krystalle (aus Xylol); F: 335—341° (Höchster Farb.). Grünliche Nadeln (aus Nitrobenzol); F: 243—244° (K. & Co.)<sup>1)</sup>. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Chlorbenzol, Nitrobenzol und Pyridin; unlöslich in Alkalien (K. & Co.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene, ebenso fluoreszierende Lösung (K. & Co.).



5. **Benzanthron-carbonsäure** - (Bz 2)  $C_{18}H_{10}O_3$ , Formel VI (E I 382). *B.* Beim Erhitzen von Bz 2-Methyl-benzanthron mit Kaliumhydroxyd und Nitrobenzol auf 150° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479917; *Frdl.* 16, 1440). — Gibt beim Verschmelzen mit alkoh. Kalilauge bei 185—200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Luft Violanthron-dicarbonsäure-(Bz 2. Bz 2') (S. 652) (GEORGEACOPOL, *Bulet.* 28, 13; *C.* 1926 II, 891).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{14}O_3$ .

5-[2-Carboxy-benzoyl]-acenaphthen, 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure  $C_{20}H_{14}O_3$ , Formel VII (H 786). *B.* In sehr guter Ausbeute aus Acenaphthen, Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 212). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 3-[Acenaphthenyl-(5)]-phthalid, bei der Reduktion mit verkupferten Zinkstaub und Natronlauge 5-[2-Carboxy-benzoyl]-acenaphthen. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 225° entstehen Acenaphthen und Phthalsäure und geringere Mengen Benzoesäure und Acenaphthoesäure. Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad Essigsäure-(2-[acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure)-anhydrid (s. u.), bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° ein bis 300° nicht schmelzendes Produkt.

Essigsäure-(2-[acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure)-anhydrid oder 3-Acetoxy-3-[acenaphthenyl-(5)]-phthalid  $C_{21}H_{16}O_4 = C_{17}H_{12} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder

$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Bei 2 Min. langem Erwärmen von 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 212). — Bernstein-gelbe Tafeln. F: 131—132°; zersetzt sich bei 165° unter Bildung eines bis 300° nicht schmelzenden Produkts. Unlöslich in Äther, löslich in Aceton und Benzol. — Gibt beim Verseifen mit Kalilauge 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure und Essigsäure.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] fanden HEILBRON, HESLOP, IRVING (*Soc.* 1936, 784) den Schmelzpunkt 242—243°.

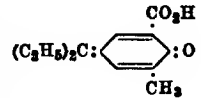
3. Oxo-carbonsäuren  $C_{21}H_{12}O_3$ .

1. *ms-Phenyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')*, *2-Desyl-benzoestere*  $C_{21}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. KOELSCH, LE CLAIR, *Am. Soc.*

65 [1943], 754. — B. Aus 3,4-Diphenyl-isocumarin  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(C_6H_5) : C \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO \quad \quad \quad O \end{matrix}$  (Syst. Nr. 2472)

beim Erwärmen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEITZ, SCHEFFER, *B.* 54, 2347, 2353; vgl. K., LE CL.). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 139–142° (Zers.) (W., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (W., SCH.).

2. *6-Methyl-benzochinon-(1,4)-carbonsäure-(2)-di-phenylmethid-(4)*, *5-Methyl-fuchson-carbonsäure-(3)*  $C_{21}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Oxy-5-methyl-triphenyl-



carbinol-carbonsäure-(3) durch Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 44) oder durch Umkrystallisieren aus trockenem Benzol, Toluol oder Xylol unter Zusatz von Ligroin (D., *Rev. gén. Mat. col.* 24, 66; *C.* 1920 IV, 135). — Orangebraune Tafeln oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 238° (Zers.). Sehr schwer löslich in Chloroform, schwer in Benzol, löslich in Toluol, ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Xylol. Löst sich in warmen verdünnten Alkalilösungen farblos, in kalter Sodalösung mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orange-gelber Farbe. — Geht beim Auflösen in wasserhaltigen Lösungsmitteln wieder in die Ausgangsverbindung über. Beim Erwärmen mit Zink und Eisessig erhält man 4-Oxy-5-methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(3). Gibt mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4-Acetoxy-5-methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3).

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{16}O_3$ .

*2-Oxo-1.1.3-triphenyl-propan-carbonsäure-(3)*, *β-Oxo-α.γ.γ-triphenyl-buttersäure*, *α.γ.γ-Triphenyl-acetessigsäure*  $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{24}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Sättigen einer alkoh. Lösung des Nitrils mit Chlorwasserstoff und Kochen des entstandenen Iminäthers mit Wasser (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* 436, 100). — Tafeln (aus Benzin). F: 109–110°. Wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. — Gibt mit Hydrazinhydrat 4-Phenyl-3-benzhydryl-pyrazolon-(5).

Nitril  $C_{22}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus Diphenylacessigsäure-äthylester und Benzylcyanid bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* 436, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. — Phenylhydrazon. F: 167°.

Hydrazon des Nitrils  $C_{22}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C : N \cdot NH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . Nadeln (aus Benzol). F: 135° (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* 436, 100).

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{20}O_3$ .

1. *4-Oxo-1.2.4-triphenyl-butan-carbonsäure-(1)*, *δ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*, *α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure*  $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ <sup>1)</sup>.

a) *Höher-schmelzende δ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure*, *α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 261°*  $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (R I 383). B. Durch Hydrolyse von *α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-butyronitril* vom Schmelzpunkt 118° mit 65%iger Schwefelsäure in siedendem Eisessig (AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52 [1930], 3631).

*α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt 118°*  $C_{23}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von Benzylidenacetophenon mit ca. 1,1 Mol Benzylcyanid und weniger als 1 Mol Natriummethylat-Lösung (AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52 [1930], 3631; vgl. KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1526; RUPE, STERN, *Helv.* 10, 862). — Prismen (aus wäßr. Methanol). F: 118° (K., AL.), 116–118° (Av., J.). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1527). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester 2.4.5-Triphenyl-piperidin (RUPE, STERN, *Helv.* 10, 863). Gibt bei der Einw. von Brom in heißem Chloroform im Sonnenlicht höher-

<sup>1)</sup> Angaben von KOHLER, ALLEN (*Am. Soc.* 46, 1526) über *α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäuren* und ihre Methylester beziehen sich auf Gemische von Stereoisomeren (vgl. MEEBWEIN, *J. pr.* [2] 97 [1918], 275; AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52 [1930], 3629).

schmelzendes und niedrigerschmelzendes  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril (s. u.) (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1530). Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig 6-Oxo-2.4.5-triphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1528). Hydrolyse durch Schwefelsäure in Eisessig s. S. 550. Wird durch alkoh. Kalilauge in 2.3.4-Triphenyl-1.5-dibenzoyl-3-cyan-pentan (S. 593) übergeführt (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1527; vgl. AVERY bei UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52 [1930], 1975).

b) *Niedrigerschmelzende  $\delta$ -Oxo- $\alpha,\beta,\delta$ -triphenyl-*n*-valeriansäure,  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 187°*  $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (E I 383). B. Durch Hydrolyse von  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt 109° mit 65%iger Schwefelsäure in siedendem Eisessig (AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52 [1930], 3632).

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt 109°  $C_{25}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Neben dem bei 118° schmelzenden Isomeren (S. 550) beim Behandeln von Benzylidenacetophenon mit Benzylcyanid in Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1526; RUPF, STERN, *Helv.* 10, 862; vgl. AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52 [1930], 3631). — Prismen (aus Methanol). F: 109° (K., AL.). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig (K., AL.). — Wird bei der Hydrierung mit Nickel in Essigester + verd. Alkohol zu ca. 75% in 2.4.5-Triphenyl-piperidin, zu ca. 25% in das Isomere vom Schmelzpunkt 118° übergeführt (R., Str., *Helv.* 10, 863). Liefert mit Brom in Eisessig am Sonnenlicht 6-Brom-2.4.5-triphenyl-pyridin, in Chloroform außerdem wenig 6-Brom-2-oxy-2.4.5-triphenyl-2.3-dihydro-pyridin (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1529). Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid das bei 118° schmelzende Isomere, in Eisessig 6-Oxo-2.4.5-triphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und harzige Produkte (K., AL., *Am. Soc.* 46, 1527, 1528). Hydrolyse durch Schwefelsäure in Eisessig s. o. Wird durch alkoh. Kalilauge in 2.3.4-Triphenyl-1.5-dibenzoyl-3-cyan-pentan (S. 593) übergeführt (K., AL.; vgl. AVERY bei UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52 [1930], 1975).

c) *Substitutionsprodukte der  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure*  $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril  $C_{25}H_{18}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Brom auf  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt 118° in heißem Chloroform im Sonnenlicht (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1530). — Tafeln. F: 166° (A., *Am. Soc.* 47, 1738 Anm. 5). Unlöslich in siedendem Methanol (K., A.). — Läßt sich weder versetzen noch in einen Ester überführen (K. A.). Liefert bei wochenlanger Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig 6-Brom-2.4.5-triphenyl-pyridin (K., A.). Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol zunächst das bei 143° schmelzende, dann das bei 166° schmelzende, zuletzt das bei 172° schmelzende 1.3-Diphenyl-2-benzoyl-1-cyan-cyclopropan.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Plättchen (aus Methanol). F: 131° (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1530). Löslich in siedendem Methanol. — Läßt sich weder versetzen noch in einen Ester überführen. Geht bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig erst in die höherschmelzende Form, bei wochenlanger Einw. in 6-Brom-2.4.5-triphenyl-pyridin über. Reagiert mit Kaliumacetat in der gleichen Weise wie die höherschmelzende Form.

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyramid  $C_{25}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-phenylacetamid und Benzylidenacetophenon mit etwas Natriummethylat in Methanol (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1738). Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril bei  $\frac{1}{2}$ -stüdg. Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (A., *Am. Soc.* 47, 1736, 1737). — Nadeln (aus Alkohol), Stäbchen (aus Aceton). F: 214—215°. Sehr leicht löslich in heißem Aceton, Eisessig, Essigester und Pyridin, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid oder beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig oder mit Benzoylchlorid und Pyridin 6-Oxo-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (A., *Am. Soc.* 47, 1736).

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril  $C_{25}H_{19}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Umsetzung von Benzylidenacetophenon mit 4-Nitro-benzylcyanid in heißer methylalkoholischer Alkalilauge (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1734). — Prismen (aus Eisessig). F: 144°. Löslich in Aceton und in heißem Eisessig, Acetanhydrid und Acetylchlorid, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln und in kaltem Eisessig. — Gibt mit Brom in heißem Eisessig höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyro-

nitril und geringere Mengen 6-Brom-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyridin (A., *Am. Soc.* 47, 1739). Beim Sättigen der Lösung in warmem Eisessig mit Bromwasserstoff entsteht 6-Oxo-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin; beim Einleiten von überschüssigem Bromwasserstoff in Lösungen in heißem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhält man ein gelbes Additionsprodukt, das leicht unter Rückbildung des Nitrils zerfällt (A., *Am. Soc.* 47, 1736, 1737). Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. hauptsächlich 6-Oxo- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyramid, bei 24-stdg. Einw. hauptsächlich 6-Oxo-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (A., *Am. Soc.* 47, 1736, 1737).

b) Niedrigersmelzende Form. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1735). 1 g löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 600 cm<sup>3</sup> Alkohol; löst sich etwas leichter in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in kaltem Eisessig, Acetanhydrid und Aceton. — Geht beim Kochen mit Alkalilauge größtenteils in die höherschmelzende Form über (A., *Am. Soc.* 47, 1735). Liefert mit Brom in Eisessig im Sonnenlicht 6-Brom-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyridin (A., *Am. Soc.* 47, 1739). Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff und mit konz. Schwefelsäure dieselben Produkte wie die höherschmelzende Form (A., *Am. Soc.* 47, 1735, 1737).

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril  $C_{23}H_{17}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form und geringen Mengen 6-Brom-2.4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyridin bei der Einw. von Brom auf höherschmelzendes  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril in heißem Eisessig (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1739). — Prismen (aus Eisessig). F: 191°. Unlöslich in Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich schwer löslich in Eisessig. — Gibt beim Lösen in warmem Pyridin oder bei der Einw. von Kaliumacetat in heißem Eisessig 2-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan von den Schmelzpunkten 170° (Hauptprodukt), 151° und 144° (S. 554).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 151° (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1740). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Essigsäure. — Liefert beim Behandeln mit Pyridin oder mit Kaliumacetat in heißem Eisessig 2-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan vom Schmelzpunkt 151° (Hauptprodukt) und 144°.

2. 1.3-Diphenyl-2-benzoyl-propan-carbonsäure-(2),  $\beta$ , $\beta$ '-Diphenyl- $\alpha$ -benzoyl-isobuttersäure, Dibenzyl-benzoyl-essigsäure  $C_{23}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{25}H_{24}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von Benzyl-(benzoyl-essigsäure-äthylester mit Natriumamid und mit Benzylchlorid in Xylol (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 382). — Kp<sub>1</sub>: 220—230°.

3. 1.3-Diphenyl-2-[2-carboxy-benzoyl]-propan, 2-Dibenzylacetyl-benzoesäure,  $\omega$ , $\omega$ -Dibenzyl-acetophenon-carbonsäure-(2)  $C_{23}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2.2-Dibenzyl-indandion-(1.3) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (RADULSCU, TANASSCU, *C.* 1923 III, 138). — Amorph. Geht beim Erhitzen in 3-Dibenzylmethyl-phthalid (Syst. Nr. 2472) über.

4. 4-Oxo-2.2.4-triphenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -Oxo- $\beta$ , $\beta$ , $\delta$ -triphenyl-n-valeriansäure,  $\beta$ , $\beta$ '-Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure  $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. In geringer Menge beim Kochen von  $\beta$ -Phenyl-chalkon mit Natriummalonester in Alkohol, Verseifen mit Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Dicarbonsäure auf 200° (VOLTLÄNDER, OSTERBURG, MEYE, *B.* 56, 1142). — Nadeln (aus Äther).

5. 3-Oxo-1.1.1-triphenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -triphenyl-methyl-buttersäure,  $\alpha$ -Triphenylmethyl-acetessigsäure,  $\alpha$ -Trityl-acetessigsäure  $C_{23}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_3 C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

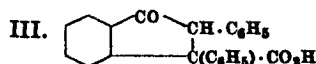
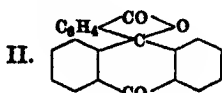
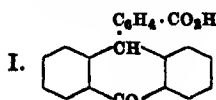
Äthylester  $C_{25}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_3 C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigester in Äther + Benzol (BLOKKE, *Am. Soc.* 48, 738). — Gibt bei der Verseifung mit heißer wäbrig-alkoholischer Natronlauge  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Triphenyl-propionsäure.

## n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3$ .

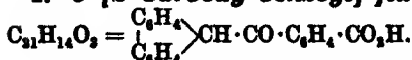
### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{14}O_3$ .

1. 10-Oxo-9-[2-carboxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[2-Carboxy-phenyl]-anthron-(9), 2-[Anthron-(9)-yl-(10)]-benzoesäure  $C_{21}H_{14}O_3$ , Formel I bzw. desmotrope Form. B. Aus dem Lacton des 10-Oxy-10-[2-carboxy-phenyl]-anthrons-(9) (Formel II; Syst. Nr. 2488) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig;

man erhält beim Verdünnen mit wenig Wasser zunächst das gelbe Anthranol, das beim Erwärmen mit Benzol farblos wird (COOK, *Soc.* 1928, 63). — Nadeln (aus Benzol). F: 226° bis 227°. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine bläulichgrüne Färbung. Löst sich in Sodablösung mit orangefarbener Farbe.



2. 9-[2-Carboxy-benzoyl]-fluoren, 2-[Fluoren-carboyl-(9)]-benzoesäure



Äthylester  $C_{23}H_{16}O_3 = C_{12}H_9 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$  (E I 384).

E I 384, Z. 1. v. u. statt „Phthalsäuredihydrazid“ lies „Phthalhydrazid (Syst. Nr. 3591; vgl. E I 24, 342)“.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{16}O_3$ .

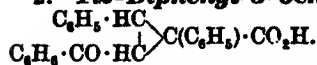
3-Oxo-1.2-diphenyl-hydrinden-carbonsäure-(1), 2.3-Diphenyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)  $C_{23}H_{16}O_3$ , Formel III. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Diphenylindon-dinatrium (E II 7, 501) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 24). — F: 181° (Zers.). — Geht leicht in Diphenylindon über.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{18}O_3$ .

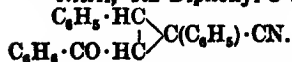
1. 4-Oxo-1.2.4-triphenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-vinyllessigsäure,  $\beta$ -[ $\alpha$ -Carboxy-benzyl]-chalkon  $C_{23}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(C_6H_5) \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO}_2H$ .

Nitril, 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-1-cyan-propen-(2),  $\beta$ -[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-chalkon  $C_{23}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(C_6H_5) \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CN}$ . B. Aus der Natriumverbindung des Benzylcyanids und Phenyl-benzoyl-acetylen in Benzol (KÖHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 751). — Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 137°. — Reduziert Permanganat in Aceton. Wird durch Alkalilauge in die Ausgangsverbindungen gespalten. Geht bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder von starker Schwefelsäure in ein hochschmelzendes grünlichgelbes Produkt über. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150—151° (Zers.). — Natriumsalz. Rot.

2. 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)  $C_{23}H_{18}O_3 =$



Nitril, 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan  $C_{23}H_{17}ON =$

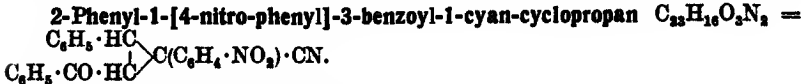


a) Bei 143° schmelzende Form. B. Neben der bei 166° schmelzenden Form bei 5-stgd. Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril (S. 551) mit Kaliumacetat in Methanol (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1531). — Prismen (aus Methanol). F: 143°. Löslich in Äther. — Geht bei weiterem Erhitzen mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung in die bei 172° schmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig höherschmelzendes  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril. Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung, Natriumäthylat-Lösung oder methylalkoholischer Kalilauge  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon vom Schmelzpunkt 218°.

b) Bei 166° schmelzende Form. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Prismen (aus Benzol oder Eisessig). F: 166° (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1531; vgl. A., *Am. Soc.* 47, 1738 Anm.). Unlöslich in Äther. — Geht bei weiterem Erhitzen mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung in die bei 172° schmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig niedrigerschmelzendes  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril. Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung, Natriumäthylat-Lösung oder methylalkoholischer Kalilauge  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon vom Schmelzpunkt 156°.

c) Bei 172° schmelzende Form. B. Bei längerem Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril mit Kaliumacetat in Methanol oder besser durch analoge Behandlung der beiden vorangehenden Stereoisomeren (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1531). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172° (A., *Am. Soc.* 47, 1738 Anm.).  $Kp_{23} : 275^\circ$  (unter geringer Zersetzung) (K., A.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und

Eisessig  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt  $118^\circ$  (K., A.). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung, Natriumäthylat-Lösung oder methylalkoholischer Kalilauge  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon vom Schmelzpunkt  $218^\circ$  (K., A.).



a) Bei  $170^\circ$  schmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Formen beim Behandeln von höherschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril mit Kaliumacetat in Eisessig oder besser mit Pyridin (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1740). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). *F*:  $170^\circ$ . Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Benzol, leicht in Eisessig, Essigester und Aceton.

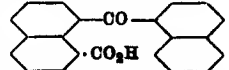
b) Bei  $151^\circ$  schmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der bei  $144^\circ$  schmelzenden Form beim Behandeln von niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl butyronitril mit warmem Pyridin, mit Pyridin in heißem Eisessig oder mit Kaliumacetat in heißem Eisessig (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1741). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). *F*:  $151^\circ$ . Schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig, Essigester und Aceton.

c) Bei  $144^\circ$  schmelzende Form. *B.* s. in den vorangehenden Abschnitten. — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). *F*:  $144^\circ$  (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1741). Schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig, Essigester und Aceton.

Alle drei Formen geben mit Alkalien und mit Kaliumacetat in Methanol blaue Färbungen.

### o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$ .

8-[ $\alpha$ -Naphthoyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-[ $\alpha$ -Naphthoyl]-naphthoesäure-(1), 1.1'-Dinaphthylketon-carbonsäure-(8)  $C_{22}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Naphthalsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Toluol + Äther (WEISS, FASTMANN, *M.* 47, 730). — Krystalle (aus Alkohol und Eisessig). *F*:  $208-212^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Erwärmen

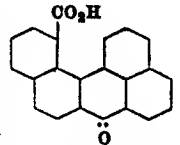


infolge Zersetzung in Rotbraun übergeht. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig 3- $\alpha$ -Naphthyl-naphthalid  $C_{10}H_8 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH(C_{10}H_7) \\ CO \end{array} O$  (Syst. Nr. 2473).

### p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_3$ .

[Benzo-1.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3')  $C_{22}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') durch Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig oder durch Einw. von ca. 88%iger Schwefelsäure bei höchstens  $60^\circ$  (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). *F*:  $278^\circ$ . Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Wird durch alk.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung nicht verändert. Liefert beim Erwärmen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf  $95^\circ$  oder beim Kochen mit Kaliumhydroxyd und Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Luft einen blauen, in Alkali löslichen Farbstoff, der durch Einw. von konz. Schwefelsäure in einen aus schwärzlichvioletter Küpe grünblau färbenden Küpenfarbstoff übergeht (C. & Co., D.R.P. 457121, 458447; *Frdl.* 16, 1504, 1505).



$\alpha$ -Chlor-[benzo-1.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3')  $C_{22}H_{13}O_3Cl = O:C_{21}H_{10}Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von sauren Kondensationsmitteln auf nicht näher beschriebene  $\alpha$ -Chlor-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Krystalle (aus Chlorbenzol). *F*:  $268-269^\circ$ .

$\alpha$ -Brom-[benzo-1.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3')  $C_{22}H_{13}O_3Br = O:C_{21}H_{10}Br \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') (E II 9, 697) durch Einw. von ca. 88%iger Schwefelsäure bei  $60^\circ$  (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Orangegelbe Nadeln (aus Trichlorbenzol). *F*:  $288-290^\circ$ . Löst sich in 80%iger Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

**x-Dibrom-[benzo-1'2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3')**  $C_{22}H_{10}O_2Br_2 = O:C_{21}H_7Br_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Orangefarbene Krystalle (aus Trichlorbenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kalter 80%iger Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{14}O_3$ .

„*Methylphenanthroanthrachinoncarbonsäure*“  $C_{23}H_{14}O_3$  s. E II 7, 846.

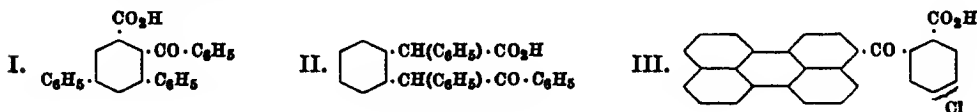
### q) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{28}H_{18}O_3$ .

**3.5-Diphenyl-2-benzoyl-benzoesäure, 4.6-Diphenyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{28}H_{18}O_3$ , Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Diphenyl-2-benzoyl-toluol (E II 7, 514) mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 150—160° (GASTALDI, *G.* 50 I, 79). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heißem Benzol und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd bei ca. 300° 1.3-Diphenyl-benzol. —  $NaC_{28}H_{17}O_3 + 4 H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft.

#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{28}H_{22}O_3$ .

**2-Desyl-diphenylmethan- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Desyl-diphenylessigsäure**  $C_{28}H_{22}O_3$ , Formel II. *B.* Neben 1.2.4-Triphenyl-naphthalin bei kurzem Erhitzen von 1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalin mit Chromtrioxyd und wäBr. Essigsäure (BLUM, *B.* 62, 888). — Krystalle (aus Eisessig). F: 232—233° (Zers.).



### r) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_3$ .

**3-[4(oder 5)-Chlor-2-carboxy-benzoyl]-perylene, Perylen-mono-chlorphthaloyl-säure**  $C_{28}H_{16}O_3Cl$ , Formel III. *B.* In geringer Menge aus Perylen, 4-Chlor-phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (ZINKE, GORBACH, SCHIMKA, *M.* 48, 597). — Rotbraune Krystalle (aus Benzol). F: 263°. Löslich in Benzol.

### s) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-50}O_3$ .

#### Oxo-carbonsäuren $C_{43}H_{34}O_3$ .

1. **4-Oxo-1.1.3.3.5.5-hexaphenyl-pentan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -Oxo- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon$ -hexaphenyl-*n*-capronsäure**  $C_{43}H_{34}O_3 = (C_6H_5)_3CH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 1.1.3.3.5.5-Hexaphenyl-cyclohexandion-(2.4) mit methylalkoholischer Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* 53, 1105). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121° bis 123°. Löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in kaltem Petroläther und in Wasser.

2.  **$\beta,\beta,\beta',\beta',\beta',\beta'$ -Hexaphenyl- $\alpha$ -acetyl-isobuttersäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis-triphenylmethyl-acetessigsäure**  $C_{43}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C[(C_6H_5)_3]_2 \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{44}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C[(C_6H_5)_3]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 792). BLOCHE (*Am. Soc.* 48, 738) erhielt bei der Einw. von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigester in Äther + Benzol  $\alpha$ -Trityl-acetessigsäure-äthylester und Triphenylmethyl. [BEGEB]

## 2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>O<sub>4</sub>.

#### 1. Oxo-carbonsäuren C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.

Cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. Cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} \text{OC} & \text{CO} \\ | & | \\ \text{H}_2\text{C} & \text{CH} \\ | & | \\ \text{CH}_2 & \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw.  $\begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{OH}) \\ | & | \\ \text{H}_2\text{C} & \text{CH} \\ | & | \\ \text{CH}_2 & \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

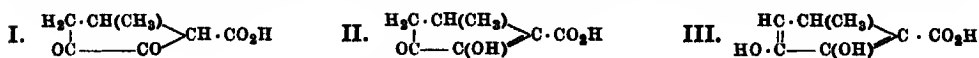
bzw. weitere desmotope Formen.

a) Präparat von Dieckmann. Liegt der Bromtitration zufolge als reines Monoenol vor. — B. Beim Kochen von Cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 631) mit wasserhaltiger Essigsäure oder Ameisensäure (DIECKMANN, *B.* 55, 2487). — Krystalle (aus Wasser oder Benzin). F: 52°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv braunrot. — Gibt ein Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 138°. — Kupfersalz. Grün.

b) Präparat von Staudinger, Ruzicka. B. Neben geringeren Mengen Cyclopentandion-(1.2) (E II 7, 525) bei 1/2-stdg. Erwärmen von Cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit 10%iger Schwefelsäure auf ca. 100° (STAUDINGER, Ruzicka, *Helv.* 7, 379). — Krystalle (aus Äther und Petroläther). F: 103°. K<sub>P1</sub>: ca. 120°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Cyclopentandion-(1.2).

#### 2. Oxo-carbonsäuren C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.

1. 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1) bzw. 2-Methyl-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1) bzw. 2-Methyl-cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-carbonsäure-(1) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Formel I bzw. II bzw. III.



Äthylester C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | & | \\ \text{OC} & \text{CO} \\ | & | \\ \text{CH} & \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  bzw. desmotope Formen. B. Beim

Erhitzen von 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit 10%iger Schwefelsäure auf 100° (STAUDINGER, Ruzicka, *Helv.* 7, 381). — Gelbliche Flüssigkeit. K<sub>P0,5</sub>: 103—107°. Löslich in Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. — Wird in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol langsam unter Bildung von 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester, wenig 1-Methyl-cyclopentan-(3) und hochsiedenden amorphen Produkten hydriert (Str., R., *Helv.* 7, 383). Gibt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 527) (Str., R., *Helv.* 7, 382). Das Silbersalz gibt mit Allylbromid 5-Allyloxy-2-methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 671) (Str., R., *Helv.* 7, 418) und reagiert analog mit Geranylchlorid in Äther (Str., R., *Helv.* 7, 440). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid 4-Acetoxy-2-methyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 671) (Str., R., *Helv.* 7, 382).

2. 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1) bzw. 1.3-Dimethyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>·HC  $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown & / \\ & \text{C} \\ / & \diagdown \\ \text{CO} & \end{matrix}$  C(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H bzw. CH<sub>2</sub>·C  $\begin{matrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown & / \\ & \text{C} \\ / & \diagdown \\ \text{CO} & \end{matrix}$  C(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H.

Methylester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>HO<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (E I 387). Liegt der Bromtitration zufolge als Enol vor (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* 55, 3341). — Liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester eine Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (s. u.).

Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Wurde von DIECKMANN, WITTMANN (*B.* 55, 3334) als 2-Carboäthoxyoxy-1.3-dimethyl-cyclobuten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-methylester angesehen; vgl. dagegen SCHRÖTER, *B.* 59, 978. — B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Krystalle (aus Petroläther). F: 66—68°; K<sub>P11</sub>: 173—175° (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* 55, 3342). — Bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung wird das Ausgangsmaterial regeneriert (D., W.).

Äthylester C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>HO<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H 793; E I 387). Liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäure-methylester eine Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (s. u.) (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* 55, 3343).

Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Wurde von DIECKMANN, WITTMANN (*B.* 55, 3334) als 2-Carbo-methoxyoxy-1.3-dimethyl-cyclobuten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester angesehen; vgl. dagegen SCHRÖTER, *B.* 59, 978. — B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Öl. K<sub>P11</sub>: 173—175° (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* 55, 3343). — Bei Einw. von Natriumäthylat- oder Natriumäthylat-Lösung wird das Ausgangsmaterial regeneriert (D., W.).



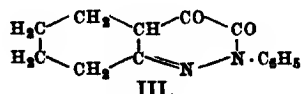
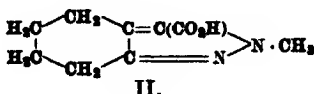
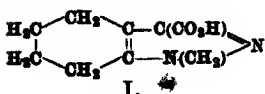
3. Oxo-carbonsäuren  $C_8H_{10}O_4$ .

1. *Cyclohexanon - (2) - oxalylsäure - (1), 2.α-Dioxo - cyclohexylessigsäure, 2 - Oxo - cyclohexylglyoxylsäure*  $C_8H_{10}O_4 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 793).

F: 123—124° (v. AUWERS, A. 453, 232). — Gibt bei der Einw. von essigsäurem Hydrazin in kaltem Alkohol oder bei der Umsetzung mit Semicarbazid unter verschiedenen Bedingungen 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)  $C_8H_{10} \begin{matrix} \diagup C(CO_2H) \\ \diagdown NH \end{matrix} N$  (Syst. Nr. 3644). Gibt mit 2-Nitro-benzoylhydrazin bei kurzem Erwärmen mit Alkohol und etwas verd. Salzsäure oder beim Aufbewahren in kaltem Eisessig Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-[2-nitro-benzoylhydrazon] (s. u.); daneben bildet sich in sodaalkalischer Lösung (nicht näher beschriebenes) Cyclohexanon-[2-nitro-benzoylhydrazon], in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure bei 0° oder bei 1/4-stdg. Kochen mit Eisessig 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3), während bei 1 1/2-stdg. Kochen mit 2-Nitro-benzoylhydrazin in Eisessig 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) entsteht.

*Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-[2-nitro-benzoylhydrazon]*  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 177° bis 178° (v. AUWERS, A. 453, 233). Mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 3644).

*Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester*  $C_{10}H_{14}O_4 = O : C_6H_9 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 793). Liefert bei der Einw. von essigsäurem Methylhydrazin in Alkohol bei 0° und nachfolgenden Verseifung 1-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (Formel I) und 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (Formel II) (v. AUWERS, Mitarb., A. 469, 67). Gibt bei der Umsetzung mit essigsäurem Phenylhydrazin in Alkohol und nachfolgenden Verseifung je nach den Bedingungen 1-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) oder 2-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) als Hauptprodukt; daneben entsteht in beiden Fällen 2-Phenyl-3.4-dioxo-2.3.4.5.6.7.8.10-oktahydro-cinnolin (Formel III; Syst. Nr. 3589) (v. Au., A. 453, 215, 225).

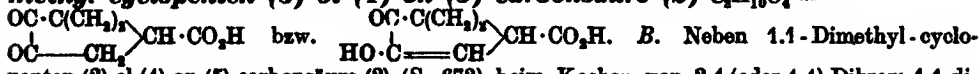


2. *2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Methyl-dihydroresorcyldsäure, 1,2-Dihydro-orsellinsäure*  $C_8H_{10}O_4 = OC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CH_2 \quad \quad CO \end{matrix} CH \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen.

*Methylester*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_9O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Acetessigsäuremethylester und Crotonsäuremethylester mit Natriummethylat-Lösung (SONN, B. 62, 3014). — Kristalle (aus Wasser). F: 125—126°.

*Äthylester*  $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_9O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 794). Gibt mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester (SONN, B. 61, 926). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Kalilauge 4.6-Dioxo-2.5-dimethyl-hexahydrobenzoesäure-äthylester (S. 558) (S., B. 62, 3013).

3. *1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(2)*  $C_8H_{10}O_4 =$



B. Neben 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(2) (S. 672) beim Kochen von 2.4 (oder 4.4)-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopentan-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (S. 424) mit Barytwasser (GIBSON, HARIHARAN, SIMONSEN, Soc. 1927, 3013, 3014). — Braunes viscoses Öl. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung. Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad α,α-Dimethyl-bernsteinsäure. Wandelt sich beim Kochen mit Kalilauge teilweise in 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(2) um. Gibt ein flüssiges Acetylderviat. Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol 2.3-[α,α-Dimethyl-β-carboxy-trimethylen]-chinoxalin (Syst. Nr. 3648).

*Disemicarbazon*  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N :)_2 C_6H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Semicarbazidacetat auf die vorangehende Verbindung oder auf 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(2) (S. 672) (GIBSON, HARIHARAN, SIMONSEN, Soc. 1927, 3014). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 200—201°.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_9H_{12}O_4$ .

1. 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3), 2-Oxo-3-methyl-cyclohexylglyoxylsäure  $C_9H_{12}O_4 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Äthylester  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_9O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 794). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei Zimmertemperatur 7-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester in mäßiger Ausbeute (v. AUWERS, Mitarb., A. 469, 74).

2. 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-oxalylsäure-(3), 6-Oxo-3-methyl-cyclohexylglyoxylsäure  $C_9H_{12}O_4 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Äthylester  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_9O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 794). Hellgelbes Öl. — Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei Zimmertemperatur 5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester (v. AUWERS, Mitarb., A. 469, 70). Liefert in alkoh. Lösung bei 0° mit essigsaurem Methylhydrazin hauptsächlich den Äthylester der 2.5-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3), mit schwefelsaurem Methylhydrazin hauptsächlich den Äthylester der 1.5-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 3644) (v. AU., Mitarb., A. 469, 70). Gibt mit salzsaurem oder essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-5-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester und geringere Mengen 2-Phenyl-5-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester (v. AU., Mitarb., A. 469, 73).

3. 2.5-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-hexahydrobenzoesäure, Dimethyldihydroresorcyllsäure  $C_9H_{12}O_4 = \text{OC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw. desmotrope Formen.

Methylester  $C_{10}H_{14}O_4 = (\text{CH}_3)_2C_6H_8O_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Beim Erhitzen von Methylidihydroresorcyllsäure-methylester (S. 557) mit Methyljodid und Kalilauge (SONN, B. 62, 3015). — Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°. — Wird durch 40%igen Palladiumasbest bei 150° zu 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-methylester dehydriert.

Äthylester  $C_{11}H_{16}O_4 = (\text{CH}_3)_2C_6H_8O_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . Beim Erhitzen von Methylidihydroresorcyllsäure-äthylester (S. 557) mit Methyljodid und Kalilauge (SONN, B. 62, 3013). — Gelbliches Öl, das im Exsiccator allmählich erstarrt. — Liefert mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 3-Brom-4.6-dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-äthylester.

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_{14}O_4$ .

1. Cyclohexanon-(2)-[ $\alpha$ -acetessigsäure]-(1),  $\alpha$ -[2-Oxo-cyclohexyl]-acetessigsäure bzw.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[2-oxo-cyclohexyl]-crotonsäure  $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

Äthylester  $C_{12}H_{18}O_4 = O : C_6H_9 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form.

a) Ketonform,  $\alpha$ -[2-Oxo-cyclohexyl]-acetessigsäure-äthylester. B. Aus 2-Chlorcyclohexanon-(1) und Natriumacetessigester in heißem Toluol (EBEL, HUBER, BRUNNER, *Helv.* 12, 17). — Hellgelbes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch.  $K_{p1,5}$ : 110—113°. Zersetzt sich bei 150°. — Geht beim Aufbewahren in die Enolform (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit überschüssiger 2,5%iger alkoholischer Kalilauge wenig 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) und große Mengen Harz. Gibt beim Kochen mit überschüssiger 15%iger Salzsäure 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2575); beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure entstehen daneben geringe Mengen 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) und 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron (?).

b) Enolform,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[2-oxo-cyclohexyl]-crotonsäure-äthylester. B. Beim Aufbewahren der Ketonform (EBEL, HUBER, BRUNNER, *Helv.* 12, 17). —  $K_{p1,5}$ : 119—122°. Gibt eine starke Eisenchlorid-Reaktion. — Reagiert mit alkoh. Kalilauge und mit verd. Säuren wie die Ketonform.

2. 2-Propyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Propyldihydroresorcyllsäure  $C_{10}H_{14}O_4 = \text{OC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw. desmotrope Form.

Äthylester  $C_{12}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_9O_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Penten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (SONN, B. 61, 2480; 64 [1931], 1851). — Krystalle (aus Ligroin oder Wasser). F: 87° (S., B. 64, 1851). — Liefert mit Brom in Eisessig 2.6-Dibrom-5-propyl-resorcin-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 288).

3. **1.5-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-oxalylsäure-(2), 6-Oxo-2.4-dimethyl-cyclohexylglyoxylsäure**  $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot HC \begin{matrix} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \quad \quad \quad CO \end{matrix} \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form.

**Äthylester**  $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_7O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bei  $-10^\circ$  (v. AUWERS, Mitarb., A. 469, 78). — Gibt bei der Kondensation mit Hydrazinhydrat 4.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3644) (v. Au., Mitarb., A. 469, 78). Bei der Einw. von salzsäurem Phenylhydrazin in wäbr. Alkohol und nachfolgenden Verseifung erhält man 1-Phenyl-4.6-dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) und geringere Mengen 2-Phenyl-4.6-dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (v. Au., Mitarb., A. 469, 65, 81).

4. **1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)** bzw. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(3)-on-(4)-carbonsäure-(6)**  $C_{10}H_{14}O_4 = OC \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2H$  bzw.  $HO \cdot C \begin{matrix} C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \quad CO \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methylsters mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 83). — Nadeln (aus Wasser oder Toluol). F:  $151-152^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Toluol. Gibt mit wäbriger oder alkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine schmutzig blaugrüne Färbung. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung, reagiert aber nicht mit Brom. Wird durch Wasserstoffperoxyd rasch oxydiert. Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(3.5) (S. 329). Gibt mit Phenylhydrazin ein Gemisch von Mono- und Bis-phenylhydrazon.

**Methylester**  $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_3C_6H_4O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 78. — B. Neben anderen Produkten durch Kochen von 4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (S. 429) mit Barytwasser und anschließende Veresterung (BH., S., Soc. 1927, 82). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $73-74^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schmutzigrüne Färbung, die durch Spuren Alkali zerstört wird.

**4-Oxim des 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)-methylesters, 4-Oximino-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{11}H_{17}O_4N = OC \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \quad C(N \cdot OH) \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Isocamlylnitrit auf rechtsdrehenden 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (S. 428) in Gegenwart von Natrium in Äther in der Kälte (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 87). — Nicht rein erhalten. Braunes Öl. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge, unlöslich in Sodaaflösung. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tiefbraune Färbung. — Gibt bei der Behandlung mit Formaldehyd und Salzsäure 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)-methylester.

**Dioxim des 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)-methylesters**  $C_{11}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6H_4(N \cdot OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)-methylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 82). — Nadeln (aus Benzol). F:  $138-139^\circ$ . Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tiefbraune Färbung.

**Diemicarbazon des 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2)-methylesters**  $C_{13}H_{22}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6H_4(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Wasser). F:  $206-207^\circ$  (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 83). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

5. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentandion-(4.5)-essigsäure-(2) (?)**  $C_{10}H_{14}O_4 = OC \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?) bzw. desmotrope Form. B. Durch Einw. von heißer Chromschwefelsäure auf die bei der Oxydation von 1- $\alpha$ -Epicampholensäure (E II 9, 43) mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung bei  $0^\circ$  entstehenden sirupösen Säuren; Isolierung erfolgt über den Äthylester (PERKIN, TITLEY, Soc. 119, 1095, 1106). — Braun, amorph.  $[\alpha]_D: +28,9^\circ$  (Essigester;  $c = 1,3$ ).

**Monosemicarbazon**  $C_{11}H_{17}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_2H_5O(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Wasser). F:  $168^\circ$  (PERKIN, TITLEY, Soc. 119, 1107). — Gibt beim Erhitzen mit salzsäurem Semicarbazon und Natriumacetat geringe Mengen einer bei  $189-191^\circ$  schmelzenden Substanz.

**Äthylester**  $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C_6H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $K_{P_{30}}: 183-185^\circ$  (PERKIN, TITLEY, Soc. 119, 1107).

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{16}O_4$ .

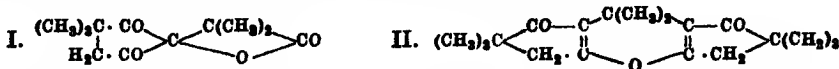
1. 1,4-Dimethyl-1-äthyl-cyclohexandion-(3,5)-carbonsäure-(2)  $C_{11}H_{16}O_4 =$   
 $OC \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}_2\text{H}$  bzw. desmotrope Form.

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_4O_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Natriumalmonester auf das beim Behandeln von Methyläthylketon mit Calciumcarbid entstehende Gemisch von 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5) und 3-Methyl-hepten-(2)-on-(5) (E II 1, 801, Nr. 16) in alkoh. Lösung (ВАСКОВ, ТЮРКЕ, *Soc.* 121, 1304; vgl. ABBOTT, KON, SACHELL, *Soc.* 1928, 2516). — Nicht unzersetzt destillierbar; leicht löslich in verd. Natronlauge (B., TH.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt (B., TH.). — Liefert bei 20-stdg. Kochen mit Barytwasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Salzsäure 1,4-Dimethyl-1-äthyl-cyclohexandion-(3,5) (B., TH.).

2. 1,1-Dimethyl-cyclopentandion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3),  $\alpha$ -[2,5-Di-oxo-3,3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure  $C_{11}H_{16}O_4 =$

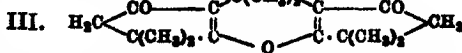
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  bzw. desmotrope Form. B. Aus Phoronsäuredimethylester

(E II 8, 496) durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung und Verseifung des entstandenen Methylesters oder durch Erhitzen mit festem Natriummethylat bis auf 140–150° (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 9, 10; C. 1928 II, 39). — Prismen oder Tafeln (aus 60%iger Essigsäure). Sublimiert bei 120° in Nadeln. F: 252° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester. Löst sich mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge fast vollständig als zweiseitige Säure titrierend. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung kräftig, die alkoh. Lösung etwas schwächer rotviolett. — Gibt beim Erhitzen auf 240–250° eine Verbindung  $C_{11}H_{14}O_3$  (s. u.), zwei Verbindungen  $C_{17}H_{22}O_3$  (s. u.) und geringe Mengen Aceton (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 4; C. 1929 II, 1525); die Verbindung  $C_{11}H_{14}O_3$  entsteht auch beim Kochen mit Acetanhydrid (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 11). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 11). Gibt bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Kaliumacetat in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser das Lacton der 1,1-Dimethyl-cyclopentanol-(3)-dion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3) (Formel I; Syst. Nr. 2491) (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 12, S. 7; C. 1928 II, 39).



Verbindung  $C_{11}H_{14}O_3$ . B. Aus 1,1-Dimethyl-cyclopentandion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3) beim Kochen mit Acetanhydrid (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 11; C. 1928 II, 39) oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen auf 240–250° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 4; C. 1929 II, 1525). — Stechend riechende Prismen (aus Petroläther). F: 75–80°;  $Kp_{24}$ : 151–152° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 12). Sublimiert leicht. — Geht beim Aufbewahren an der Luft oder bei der Destillation mit Wasserdampf wieder in 1,1-Dimethyl-cyclopentandion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3) über (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 12). Beim Erhitzen auf ca. 220° entsteht die Verbindung  $C_{17}H_{22}O_3$  vom Schmelzpunkt 213° (s. u.) (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 8).

Verbindung  $C_{17}H_{22}O_3$  vom Schmelzpunkt 213–214°, vielleicht Formel II oder III. Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 5; C. 1929 II,



1524. — B. Entsteht neben der Verbindung  $C_{17}H_{22}O_3$  vom Schmelzpunkt 233–234° (s. u.) und anderen Produkten beim Erhitzen von 1,1-Dimethyl-cyclopentandion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3) auf 240–250° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 4) und beim Erhitzen von 1,1-Dimethyl-cyclopentanol-(3)-dion-(2,4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3)-lacton (Formel I; Syst. Nr. 2491) auf 220° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 22). Entsteht ferner beim Erhitzen der Verbindung  $C_{11}H_{14}O_3$  (s. o.) auf ca. 220° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 8). — Prismen (aus Aceton). F: 213–214° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 10). — Wird ebenso wie die folgende Verbindung beim Kochen mit 8%iger Natronlauge in 1,1-Dimethyl-cyclopentandion-(2,4) und Aceton gespalten (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 11). Ein Gemisch mit der folgenden Verbindung gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung 3,3'-Isopropyliden-bis-[1,1-dimethyl-cyclopentandion-(2,4)] (E II 7, 852) (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 13).

Verbindung  $C_{17}H_{22}O_3$  vom Schmelzpunkt 233–234°, vielleicht Formel II oder III. Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 5; C. 1929 II, 1524). —

B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Blätter (aus Aceton). F: 233—234° (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 13, S. 10). — Verhalten gegen Natronlauge und Natriumäthylat-Lösung s. im vorangehenden Abschnitt.

**1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(2.4)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3)-methylester**  $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_2H_3O_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. S. 560 bei der Säure. — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 172° (TORVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 11, S. 11; C. 1928 II, 39).

### b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_4$ .

**1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-dion-(4.5)-carbonsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_4 = OC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 5-Oximino-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* 121, 132, 148). — Krystallisiert aus Benzol bei raschem Abkühlen einer heißen konzentrierten Lösung als stabile Form in bläulich roten Prismen vom Schmelzpunkt 145°, bei langsamem Verdunsten einer gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur als instabile Form in orangefarbenen Prismen, die bei etwa 117° in die stabile Form übergehen. Unzersetzt destillierbar (F., I., TH., *Soc.* 121, 133). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-aconitsäure (E II 2, 697) und deren Anhydrid (Syst. Nr. 2620).

**5-Oximino-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)**  $C_8H_9O_4N = HO \cdot N : C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 435) mit Nitrosylchlorid in Chloroform, anfangs bei —10° bis —5°, zuletzt bei Zimmertemperatur (FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* 121, 131, 147). — Gelbliche Prismen (aus Wasser oder Chloroform). Wird bei 200° dunkel und zersetzt sich bei 205°. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-dion-(4.5)-carbonsäure-(2) (s. o.).

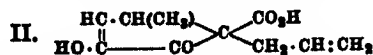
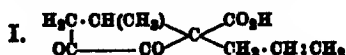
#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$ .

**1.1.3-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dion-(4.5)-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{10}O_4 = OC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei kurzem Kochen von 5-Oximino-1.1.3-trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (GRIMWOOD, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3308). — Scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch teils als bläulich rote stabile Form (F: 140°), teils als gelbe instabile Form aus. Die stabile Form wird auch durch Krystallisation aus Benzol erhalten und bildet sich aus der instabilen Form beim Erwärmen. — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung Trimethylaconitsäure (E II 2, 698) und deren Anhydrid (Syst. Nr. 2620).

**5-Oximino-1.1.3-trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2)**  $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot N : C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 2.5.5(oder 4.5.5)-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 436) mit Nitrosylchlorid in Chloroform bei 0° oder besser mit Isocamylnitrit und Chlorwasserstoff in Äther bei 0° (GRIMWOOD, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3307, 3308). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Löslich in Alkalien mit orangefarbener Farbe. — Entfärbt kalte alkalische Permanganat-Lösung sofort. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure und Formaldehyd 1.1.3-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dion-(4.5)-carbonsäure-(2) (s. o.).

#### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$ .

**1. 2-Methyl-1-allyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)** bzw. **2-Methyl-1-allyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel I bzw. II.



**Äthylester**  $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_2H_5O_2 \cdot (CH_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 5-Allyloxy-2-methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 671) mit Pyridin (STAU-

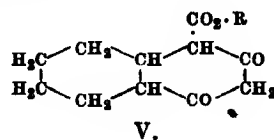
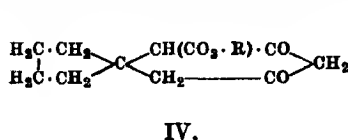
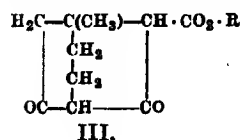
DINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 419). — Öl.  $Kp_{760}$ : 120°. Löslich in Natronlauge. Gibt starke Eisenchlorid-Reaktion. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholisch-wässriger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 672). Gibt beim Kochen mit Natronlauge oder mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) (E II 7, 547) und höhersiedende Produkte.

2. 1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octandion-(3.5)-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_{12}O_4$ , Formel III (R = H).

Äthylester  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel III (R =  $C_2H_5$ ). B. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure-triäthylester (E II 2, 691) mit Natrium in Benzol oder Toluol (FARMER, ROSS, *Soc.* 127, 2366). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111°. Gibt mit Eisenchlorid erst nach etwa 10 Min. eine Färbung. — Geht beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung wieder in  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure-triäthylester über.

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_4$ .

1. Cyclopentan-[2'-carboxy-cyclohexandion-(3'.5')]-spiran-(1.1'), 1,1-Tetramethylen-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2), Cyclopentan-spiro-cyclohexan-3.5-dion-2-carbonsäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel IV (R = H).



Äthylester, Cyclopentan-[2'-carbäthoxy-cyclohexandion-(3'.5')]-spiran-(1.1')  $C_{13}H_{16}O_4$ , Formel IV (R =  $C_2H_5$ ). B. Durch Erhitzen von  $\Delta^1$ -Cyclopentenyl-aceton (E II 7, 60) mit Natriummalonester in Alkohol auf dem Wasserbad (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1207; vgl. BIRCH, KON, N., *Soc.* 123, 1365; DICKINS, HUGH, K., *Soc.* 1929, 579). — Tafeln mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure); schmilzt bei 65—67° zu einer roten Flüssigkeit (N., TH.). Beim Trocknen einer äther. Lösung des Hydrats über Calciumchlorid und nachfolgenden Verdunsten des Äthers erhält man die wasserfreie Verbindung als gelbes Öl (N., TH.). Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung (N., TH.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung (N., TH.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Cyclopentan-cyclohexandion-(3'.5')-spiran-(1.1') (N., TH.).

2. 2,4-Dioxo-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(1), 2,4-Dioxo-dekahydronaphthoesäure-(1)  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel V (R = H).

Äthylester  $C_{13}H_{16}O_4$ , Formel V (R =  $C_2H_5$ ). B. Durch Erhitzen von 1-Acetyl-cyclohexen-(1) mit Natriummalonester in Alkohol auf dem Wasserbad (KON, QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1926, 3072), neben einem flüssigen Stereoisomeren (?) (RUZICKA, KOOLHAAS, WIND, *Helv.* 14 [1931], 1152, 1158; CHUANG, TIEN, *B.* 69 [1936], 25). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 114° (KON, QU.-I-KH.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (KON, QU.-I-KH.). Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung, die sich beim Aufbewahren verstärkt und nach Rot verschiebt (KON, QU.-I-KH.). — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge trans-1.3-Dioxo-dekalin (E II 7, 552) (KON, QU.-I-KH.; vgl. R., K., W.; CH., T.)<sup>1)</sup>.

3. 4.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandion-(2.3)-carbonsäure-(1), Camphandion-(2.3)-carbonsäure-(4), Campherchinon-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel VI. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — B. Man kocht 3-Isonitroso-campher-carbonsäure-(4) in Eisessig mit  $NaHSO_3$ , versetzt mit verd. Salzsäure und kocht weiter (H., FR., B. 59, 2298). — Gelbe Krystalle (aus Xylol oder verd. Alkohol). F: 234—235° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

2-Oxo-3-oximino-camphan-carbonsäure-(4), Campherchinon-oxim-(3)-carbonsäure-(4), 3-Isonitroso-campher-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{15}O_4N$ , Formel VII. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — B. In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Campher-carbonsäure-(4)-äthylester mit Natriumamid in Benzol und nachfolgenden Behandeln mit Isoamylnitrit unter Kühlung (H., FR., B. 59, 2297). — Krystalle (aus verd. Alkohol).

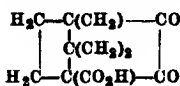
<sup>1)</sup> CHUANG, TIEN (*B.* 69 [1936], 25, 29) erhielten bei der Einw. von wässrig-alkoholischer Kalilauge bei 15—20° die cis-Form des 1.3-Dioxo-dekalins.

F: ca. 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol. In Carbonat-Lösungen mit gelber Farbe löslich. — Liefert beim Kochen mit NaHSO<sub>3</sub> in Eisessig, Zufügen von verd. Salzsäure und weiteren Kochen Campherchinon-carbonsäure-(4).

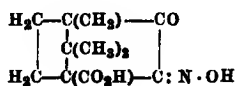
### 5. Oxo-carbonsäuren C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.

1. **Cyclohexan-[2'-carboxy-cyclohexandion-(3'.5')]-spiran-(1.1')**, **1.1-Pentamethylen-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2)**, Cyclohexan-spiro-cyclohexan-3.5-dion-2-carbonsäure C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Formel VIII (R = H).

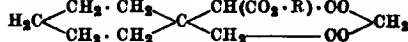
**Äthylester**, Cyclohexan-[2'-carbäthoxy-cyclohexandion-(3'.5')]-spiran-(1.1') C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Formel VIII (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Durch Erhitzen von Δ<sup>1</sup>-Cyclohexenylaceton (E II 7, 62) mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (NORRIS, THORPE, Soc. 119, 1204; vgl. BIRCH, KON, N., Soc. 128, 1365). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 87° zu einer roten Flüssigkeit (N., TH.). Beim Erwärmen über 100° oder beim Auflösen in hydroxylfreien Lösungsmitteln erhält man die wasserfreie Verbindung als gelbe, zähe Masse, die an der Luft wieder in das Hydrat übergeht (N., TH.). Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung (N., TH.). Wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen geben mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (N., TH.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Cyclohexan-cyclohexandion-(3'.5')-spiran-(1.1') (N., TH.).



VI.



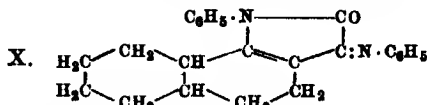
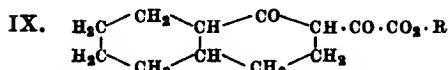
VII.



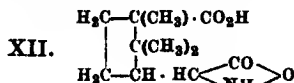
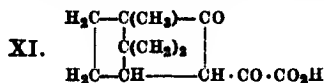
VIII.

2. **[1-Oxo-dekahydronaphthyl-(2)]-glyoxylsäure**, **Dekalon-(1)-oxalylsäure-(2)** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Formel IX (R = H).

**trans-Dekalon-(1)-oxalylsäure-(2)-äthylester** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Formel IX (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Bei der Einw. von Diäthylacetal auf cis- oder trans-α-Dekalon in kalter Natriumäthylat-Lösung (HÜCKEL, A. 441, 40). — Öl. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Liefert beim Erhitzen auf 160—180° unter vermindertem Druck trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester und trans-α-Dekalon. Gibt beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad die Verbindung der Formel X (Syst. Nr. 3204).



3. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-oxalylsäure-(3)**, **Campheryl-(3)-glyoxylsäure**, **Campheroxalsäure** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Formel XI bzw. desmotrope Formen (H 796). Bei der Darstellung aus Campher und Oxalsäureäthylester befreit man das rohe Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation von unverändertem Campher und verseift den Äthylester durch 3-tägiges Aufbewahren mit 10%iger Kalilauge (CHORLEY, LAFWORTH, Soc. 117, 733). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit die Verbindung der Formel XII (Syst. Nr. 4330) als Hauptprodukt neben Campherchinon und Isonitrosocampher (CH., L., Soc. 117, 729, 731, 734). — Wisnitsalz Bi(C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Hellgelb, amorph. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) und in fetten Ölen (PICON, Bl. [4] 45, 1065).



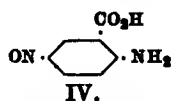
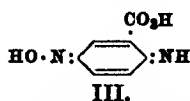
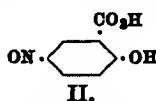
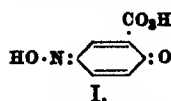
### 6. Oxo-carbonsäuren C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.

**3.5-Dioxo-dicyclohexyl-carbonsäure-(2)-äthylester**, **2-Cyclohexyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>C <  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  > CH · HC <  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \end{array}$  > CH<sub>2</sub>.

B. Beim Erwärmen von Hexahydrobenzylidenaceton mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung (KON, Soc. 1926, 1799). — Tafeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 140°. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache braune Färbung. — Gibt bei der Hydrolyse mit Barytwasser 1-Cyclohexyl-cyclohexandion-(3.5).

c) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_4$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_7H_4O_4$ .

**p-Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2)** bzw. 5-Nitroso-2-oxo-benzoesäure, 5-Nitroso-salicylsäure  $C_7H_4O_4N$ , Formel I bzw. II (H 802). *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf wäBr. Lösungen von Alkalisalicylaten (BAYER & Co., D.R.P. 48191; *Frdl.* 2, 221; GULINOW, *C.* 1928 I, 1327; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 3648). Das Kupfersalz entsteht bei der Einw. von Kupfersulfat und Natriumnitrit auf Natriumsalicylat in Wasser (G., *C.* 1928 II, 759; 1930 I, 3037; *Chem. Abstr.* 22, 3648; 24 [1930], 2450). — Azurblaue Krystalle (HOUBEN, SCHREIBER, *B.* 53, 2353). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit  $Na_2S_2O_4$  5-Amino-salicylsäure (G., *C.* 1928 II, 759; *Chem. Abstr.* 22, 3648; 24, 2450). Bei der Reduktion der freien Säure, des Natriumsalzes oder des Kupfersalzes mit  $Na_2SO_3$  erhält man je nach den Bedingungen 5-Amino-4-sulfo-salicylsäure oder 5-Amino-4.6-disulfo-salicylsäure (G., *C.* 1929 II, 1406, 2605; 1930 I, 3037; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1632; 24 [1930], 2449, 2450). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid und etwas Ammoniumcarbonat auf 130—140° 5-Nitroso-anthranilsäure (H., SCH., *B.* 53, 2359).



**p-Chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)** bzw. 5-Nitroso-2-amino-benzoesäure, 5-Nitroso-anthranilsäure  $C_7H_4O_4N_2$ , Formel III bzw. IV. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 5-Nitroso-salicylsäure mit Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid und etwas Ammoniumcarbonat auf 130—140° (HOUBEN, SCHREIBER, *B.* 53, 2359). Beim Kochen von 5-Nitroso-anthranilsäure-methylester oder -äthylester mit verd. Ammoniak (H., SCH., *B.* 53, 2361). — Sehr unbeständige grüne Krystalle (aus Wasser). Löst sich etwas in Wasser; löst sich in Äther nur in Gegenwart von Essigsäure. — Gibt in Eisessig + konz. Salzsäure mit  $\alpha$ -Naphthol und mit Gallussäure violette Farbstoffe, mit Anilinhydrochlorid einen braunen bis violetten Niederschlag. Liefert in Gegenwart von Natriummethylat in Alkohol mit Benzylcyanid ein gelbes, mit 4-Nitro-benzylcyanid ein orangefarbenes Azomethin. — Hydrochlorid  $C_7H_4O_4N_2 + HCl + H_2O(?)$ . Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (H., SCH., *B.* 53, 2360). Sehr leicht löslich in Alkohol mit brauner Farbe, wird aus der Lösung durch Äther gefällt. — Ammoniumsalz  $NH_4C_7H_4O_4N_2$ . Hellgrüne Krystalle (aus konz. Ammoniak). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Ammoniak mit rotbrauner Farbe (H., SCH., *B.* 53, 2362). — Natriumsalz. Grün. Löst sich in konz. Alkalilauge mit rotbrauner Farbe (H., SCH., *B.* 53, 2362).

**p-Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)** bzw. 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure  $C_7H_5O_4N_2 = HO:N:C_6H_3(N:CH_3):CO_2H$  bzw.  $ON:C_6H_3(NH:CH_3):CO_2H$  (H 802). *B.* Zur Bildung aus N-Methyl-anthranilsäure und Natriumnitrit in konz. Salzsäure (H 802) vgl. HOUBEN, SCHREIBER, *B.* 53, 2355. Das Sulfat bildet sich bei der Umsetzung von N-Methyl-anthranilsäure mit Nitrosylschwefelsäure in konz. Salzsäure oder mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in Eisessig unter Kühlung (H., SCH., *B.* 53, 2353). — Sulfat  $C_7H_5O_4N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Eisessig + wenig konz. Schwefelsäure).

**p-Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester** bzw. 5-Nitroso-salicylsäure-methylester  $C_7H_5O_4N = HO:N:C_6H_3(O):CO_2\cdot CH_3$  bzw.  $ON:C_6H_3(OH):CO_2\cdot CH_3$ . *B.* In geringer Menge bei der Destillation einer Lösung von 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-methylester in verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf (HOUBEN, SCHREIBER, *B.* 53, 2356). — Blaue Würfel oder Oktaeder (aus Petroläther). F: 89—90°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. Löst sich in Natriummethylat-Lösung mit grüner, auf Zusatz von Wasser in Rotbraun übergehender Farbe, in wäBr. Alkalien mit rotbrauner Farbe; wird aus den alkal. Lösungen durch verd. Schwefelsäure wieder gefällt. Die blaugrüne alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief rot gefärbt. — Geht beim Erwärmen mit Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid und wenig Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad in 5-Nitroso-anthranilsäure-methylester über. Gibt bei Gegenwart von Natriummethylat in Alkohol mit Benzylcyanid ein gelbes, mit 4-Nitro-benzylcyanid ein orangefarbenes Azomethin. Verhalten gegen Phenylhydrazin: H., SCH., *B.* 53, 2357. — Ammoniumsalz. *B.* Aus dem Ester und Ammoniakgas in Äther (H., SCH.). Grün.

**p-Chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester** bzw. 5-Nitroso-anthranilsäure-methylester  $C_7H_5O_4N_2 = HO:N:C_6H_3(NH):CO_2\cdot CH_3$  bzw.  $ON:C_6H_3(NH_2):CO_2\cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitroso-salicylsäure-methylester mit Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid und wenig Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad (HOUBEN, SCHREIBER, *B.* 53, 2358). — Dunkelgrüne, dichroistische Nadeln (aus Wasser), hellgrüne Nadeln (durch Sublimation). F: 167—168°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.



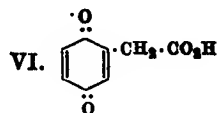
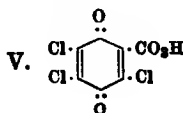
**p-Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bzw. 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-methylester**  $C_9H_{10}O_3N_2 = HO \cdot N : C_6H_4(:N \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $ON \cdot C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 803; EI 392). Zur Bildung durch Nitrosierung von N-Methyl-anthranilsäure-methylester (H 803) vgl. HOUBEN, SCHREIBER, B. 58, 2354. — Die Lösung in verd. Schwefelsäure liefert bei der Destillation mit Wasserdampf wenig 5-Nitroso-salicylsäure-methylester, Methylamin und andere Produkte.

**p-Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bzw. 5-Nitroso-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_8O_4N = HO \cdot N : C_6H_3(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $ON \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge bei der Destillation einer Lösung von 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester in verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf (HOUBEN, SCHREIBER, B. 58, 2357). — Blaue Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. Gibt in Eisessig + konz. Salzsäure mit  $\beta$ -Naphthol einen violetten, mit Gallussäure einen malachitgrünen Farbstoff, mit Anilinhydrochlorid eine rotbraune Färbung.

**p-Chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bzw. 5-Nitroso-anthranilsäure-äthylester**  $C_9H_{10}O_3N_2 = HO \cdot N : C_6H_4(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $ON \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog 5-Nitroso-anthranilsäure-methylester (S. 564) (HOUBEN, SCHREIBER, B. 58, 2359). — Grün und violettblau schimmernde Nadeln (aus Wasser). F: 139°; die Schmelze ist dunkelgrün und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt in Eisessig + konz. Salzsäure mit  $\alpha$ -Naphthol eine rotviolette, mit Anilinhydrochlorid eine rotbraune Färbung, mit Gallussäure einen violetten Farbstoff. Kondensiert sich mit 4-Nitro-benzylcyanid in Natrium-methylat-Lösung zu einem orangegelben Azomethin.

**p-Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bzw. 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot N : C_6H_3(:N \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $ON \cdot C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 803). Zur Bildung durch Nitrosierung von N-Methyl-anthranilsäure-äthylester (H 803) vgl. HOUBEN, SCHREIBER, B. 58, 2355.

**3.5.6-Trichlor-chinonochinon-(1.4)-carbonsäure-(2), Trichlorchinoncarbonsäure**  $C_7H_2O_4Cl_3$ , Formel V. B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit in salzsaure Lösung auf [4-Nitro-benzol]-<1 azo 5>-salicylsäure (Alizarin gelb R; Syst. Nr. 2143), Diphenyl-4.4'-bis-[<azo 5>-salicylsäure] (Chrysin G; Syst. Nr. 2143) und Carbanilid-4.4'-bis-[<azo 5>-salicylsäure] (Baumwollgelb G; Syst. Nr. 2172) (SEYEWERTZ, CHAIX, Bl. [4] 41, 342, 343). — Nicht kristallinisch erhalten. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Wasser. Spaltet beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Kohlendioxyd ab. Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure 3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-benzoesäure.



## 2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_4O_4$ .

**Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2), Chinonessigsäure**  $C_8H_4O_4$ , Formel VI (EI 392). Färbt sich beim Aufbewahren allmählich grau (MÖRNER, H. 117, 82). Liefert beim Kochen mit 37,5%iger Eisenchlorid-Lösung eine Verbindung  $C_7H_2O_5Cl_2$  (s. u.) (M., H. 117, 69).

Verbindung  $C_7H_2O_5Cl_2$ . B. Beim Kochen von Homogentisinsäure (S. 267) oder von Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) mit 37,5%iger Eisenchlorid-Lösung (MÖRNER, H. 117, 73, 81). — Goldgelbe Blätter (aus Petroläther, Alkohol oder Wasser). F: 90—91°. Sublimiert bei Wasserbadtemperatur; mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther und Aceton. — Färbt sich beim Aufbewahren grau. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder Schwefeldioxyd eine gelbe, chlorärmere Substanz vom Schmelzpunkt 149—150°. — Färbt die Haut braun.

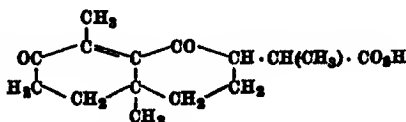
## 3. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$ .

**2.8-Dioxo-1.10-dimethyl- $\Delta^{1(2)}$ -oktahydronaphthalin - [ $\alpha$ -propionsäure] - (7), Santoninsäure**  $C_{15}H_{20}O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 804; EI 393). Zur Konstitution vgl. ABKIN, MEDWEDW, Z. obšč. Chim. 4 [1934], 1407; C. 1936 II, 1357. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 609.

$\alpha$ -Metasantonin  $C_{15}H_{18}O_4$  (H 805). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chloroform: BANCHI, G. 58, 88.

$\beta$ -Metasantonin  $C_{15}H_{18}O_4$  (H 805). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chloroform: BANCHI, G. 58, 89.

Parasantonin  $C_{15}H_{18}O_4$  (H 806). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chloroform: BANCHI, G. 58, 90.



d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_4$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_6H_8O_4$ .

1.  $\alpha,\beta$ -Dioxo- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Benzoylgyoxylsäure  $C_6H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester,  $\alpha$ -Oximino-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 813; E I 394). Darst. Man versetzt ein Gemisch aus 25 g Benzoylessigester und wenig Eisessig bei 0° mit einer gesättigten Lösung von 10 g Natriumnitrit; Ausbeute an reiner Substanz 83% (FORSYTH, PYMAN, Soc. 127, 579). — Läßt sich auch durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu  $\alpha$ -Amino-benzoylessigsäure-äthylester (vgl. H 814) reduzieren (GRÄNACHER, Helv. 8, 872; F., Pr.). Liefert beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in Alkohol 4-Isocitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3592); reagiert analog mit Phenylhydrazin (PONZIO, RUGGERI, G. 56, 741).

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril,  $\alpha$ -Oximino-benzoylessigsäure-nitril  $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$  (H 814; E I 395). B. Beim Behandeln von Dibenzoylfurazan (Syst. Nr. 4570) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DE PAOLINI, G. 57, 658). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 123°.

$\alpha,\beta$ -Dioximino- $\beta$ -phenyl-propionhydroxamsäure  $C_6H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(OH) \cdot N \cdot OH$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht bei 24-stdg. Einw. von 2 Mol Hydroxylamin auf 4-Oximino-3-phenyl-isoxazol-(5) (Syst. Nr. 4298) in Methanol und nachfolgendem Zusatz von alkoh. Ammoniak (DE PAOLINI, CASTIGLIONI, G. 59, 727). — Die durch Zersetzung des Ammoniumsalzes mit verd. Salzsäure erhaltene farblose Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung und liefert beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen, die Ausgangsstoffe zurück.

Niedrigerschmelzendes  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -phenyl-propionamidoxim,  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-glyoxim vom Schmelzpunkt 127°,  $\alpha$ -Benzoylaminoglyoxim  $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1087. — B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Dibenzoylfurazan (Syst. Nr. 4570) mit wäßr. Ammoniak in der Kälte (PONZIO, CERRINA, G. 58, 29). — Gelbliche Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Schwefelsäure durch Natriumacetat). F: 127° (unter Grünfärbung und Zersetzung). Löslich in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin; färbt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln grün. Löst sich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure farblos, in wäßr. Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe. — Lagert sich beim Erwärmen mit 15%iger Essigsäure in  $\beta$ -Benzoylaminoglyoxim um; daneben entsteht etwas Amino-benzoylfurazan. Gibt beim Erwärmen mit 2 n-Ammoniak oder bei der Einw. von kaltem Acetanhydrid Amino-benzoylfurazan. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser, Permanganat oder Chromsäure in verd. Schwefelsäure Amino-benzoylfuroxan (Syst. Nr. 4565). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Gibt in verd. Alkohol mit Kupferacetat einen dunkelgrünen, gegen Essigsäure beständigen Niederschlag, mit Nickelacetat einen gelblichen Niederschlag, der durch Essigsäure zersetzt wird. — Silbersalz  $AgC_6H_8O_2N_2$ . Gelbe Nadeln. Explodiert bei ca. 130°.

Höhererschmelzendes  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -phenyl-propionamidoxim,  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-glyoxim vom Schmelzpunkt 187°,  $\beta$ -Benzoylaminoglyoxim  $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1087. — B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Benzoylaminoglyoxim mit 15%iger Essigsäure (PONZIO, CERRINA, G. 58, 31). — Prismen (aus Wasser). F: 187° (unter geringer Zersetzung). Löslich in kaltem Aceton und Alkohol, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in verd. Essigsäure; die Lösungen in wäßr. Ammoniak und in Alkalilauge sind gelb. — Geht beim Erwärmen mit 2 n-Ammoniak auf dem Wasserbad in Amino-benzoylfurazan (Syst. Nr. 4565) über. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Verhält sich gegen Kupferacetat und Nickelacetat ähnlich wie die vorangehende Verbindung.

Dibenzoylderivat des  $\alpha$ -Benzoylaminoglyoxims  $C_{22}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Benzoylaminoglyoxim mit Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, CERRINA, G. 58, 31). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Löslich in kaltem Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

Dibenzoylderivat des  $\beta$ -Benzoylaminoglyoxims  $C_{22}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (PONZIO, CERRINA, G. 58, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in kaltem Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

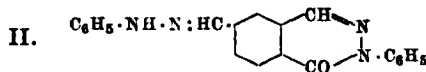
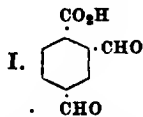
**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -[2-chlor-phenyl]-propionsäure-methylester, 2-Chlor- $\alpha$ -oximino-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf 2-Chlor-benzoylessigsäure-methylester in Eisessig, anfangs unter Kühlung (WAHL, ROLLAND, *A. ch.* [10] 10, 19). — Nadeln. F: 90—91°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -[3-chlor-phenyl]-propionsäure-methylester, 3-Chlor- $\alpha$ -oximino-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, ROLLAND, *A. ch.* [10] 10, 19). — Nadeln. F: 113—114°.

**$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -[4-chlor-phenyl]-propionsäure-methylester, 4-Chlor- $\alpha$ -oximino-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WAHL, ROLLAND, *A. ch.* [10] 10, 19). — Nadeln. F: 124—125°.

**$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -oximino- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester, 2-Nitro- $\beta$ -oximino-phenylbrenztraubensäure-äthylester**  $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei Einw. von überschüssigem Kaliumnitrit auf 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester in Eisessig (WIELICENUS, THOMA, *A.* 436, 55). — Krystalle (aus Benzol). F: 120,5—121,5° (Zers.). Löslich in Alkalilaugen.

**2. 2,4-Diformyl-benzoesäure, Isophthalaldehyd-carbonsäure-(4)**  $C_8H_6O_4$ , Formel I. *B.* Beim Kochen von 2,4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat in Wasser unter Luftabschluß (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2280, 2290, 2292). — Krystallwarzen (aus 50%iger Essigsäure). F: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Ameisensäure und Wasser, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Anilin in Alkohol 2,4-Bis-phenyliminomethyl-benzoesäure (Syst. Nr. 1653). Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in heißer verdünnter Essigsäure 2-Phenyl-6-phenylhydrazonomethyl-phthalazon-(1) (Formel II; Syst. Nr. 3592). Gibt mit 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in warmem Alkohol 2-Formyl-4-[4-nitro-phenylhydrazonomethyl]-benzoesäure bzw. 3-Oxy-5-[4-nitro-phenylhydrazonomethyl]-phthalid (Syst. Nr. 2068), in Eisessig eine Verbindung  $C_{17}H_{13}O_6N_3$  (s. u.), in heißem Nitrobenzol 2-[4-Nitro-phenyl]-6-[4-nitro-phenylhydrazonomethyl]-phthalazon-(1) (analog Formel II; Syst. Nr. 3592).



Verbindung  $C_{17}H_{13}O_6N_3$  (vielleicht Acetylderivat des 3-Oxy-5-[4-nitro-phenylhydrazonomethyl]-phthalids). *B.* s. o. — Orangefarbenes Pulver. F: 235° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2293).

**Diemicarbazon**  $C_{11}H_{10}O_6N_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot (CH \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . Amorph. Zersetzt sich bei 335° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2280). Löslich in Sodalösung.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$ .

**1.  $\alpha$ , $\gamma$ -Dioxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure, Benzoylbrenztraubensäure, Acetophenoxalsäure**  $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen (H 814; E I 395). Liegt nach der Bromtitration größtenteils als Enol vor (DIECKMANN, *B.* 53, 1781). — Das H 814 beschriebene Monohydrat wird von ATTWOOD, STEVENSON, THORPE (*Soc.* 123, 1763) als  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$  aufgefaßt; es läßt sich mit 0,05 n-Natronlauge als zweibasische Säure titrieren und geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in die wasserfreie Form über.

H 815, Z. 10 v. o. statt „Syst. Nr. 3341“ lies „Syst. Nr. 3241; vgl. H 21, 631“.

Salze der Benzoylbrenztraubensäure. Zur Konstitution und Konfiguration der nachstehend beschriebenen Salze vgl. MILLS, GORRS, *Soc.* 1926, 3124. — Strychnin-kupfer(II)-benzoylpyruvat  $2 C_{21}H_{22}O_2N_2 + Cu(C_{10}H_8O_4)_2 + 4 H_2O$ . *B.* Durch Umsetzung von Benzoylbrenztraubensäure mit Strychnin und Kupferacetat in warmem verdünntem Alkohol (M., G., *Soc.* 1926, 3130). Dunkelgrüne Prismen. F: 97—98° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in wäbr. Alkohol und Aceton. Wird bei 80° und 80 mm Druck über Phosphor-pentoxid wasserfrei und ist dann leicht löslich in Chloroform. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_{D_{25}}^{20} : + 27,6^{\circ}$  (3 Min.)  $\rightarrow + 4,2^{\circ}$  (Endwert nach 30 Min.; wasserfreies Salz in Chloroform;  $c = 0,5$ ).

Berylliumsalze:  $Be(C_{10}H_8O_4)_2 + H_2O$ . *B.* Aus dem Natriumsalz und Berylliumcarbonat in heißem Wasser (MILLS, GORRS, *Soc.* 1926, 3126). Nadeln (aus Wasser, wäbr. Alkohol oder Aceton). — Dimethylammoniumberylliumbenzoylpyruvat  $2 (CH_3)_2NH + Be(C_{10}H_8O_4)_2$  d-Form. *B.* Aus dem Brucin-d-salz und Dimethylaminhydrochlorid in Alkohol (M., G., *Soc.* 1926, 3129). Prismen. F: 95—96°. Ziemlich schwer löslich in absolutem, leicht in verdünntem Alkohol. Zeigt Mutarotation;  $c_{D_{25}}^{20} : + 1,13^{\circ}$  (nach 2 Min.)  $\rightarrow -0,10^{\circ}$  (Endwert

nach 16 Min.; Alkohol;  $l = 20$  cm). Liefert bei Einw. von Wasser Acetophenon und andere Produkte. — b) l-Form. *B.* Analog der d-Form (M., G., *Soc.* 1926, 3129).  $\alpha_{D_{20}}^{22}$ :  $-0,63^\circ$  (nach 2 Min.)  $\rightarrow -0,06^\circ$  (Endwert nach 10 Min.; Alkohol;  $l = 20$  cm). — Brucin-beryllium-benzoylpyruvate: a) d-Form  $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + Be(C_{10}H_7O_4)_2 + 8H_2O$ . *B.* Durch Eintragen von frisch gefälltem Berylliumcarbonat in eine Lösung von Benzoylbrenztraubensäure und Brucin in wäbr. Alkohol (M., G., *Soc.* 1926, 3127). Blaßgelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Wird bei 95—100° und 20 mm Druck wasserfrei. —  $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + Be(C_{10}H_7O_4)_2$ . F: 212—215° (Zers.) (M., G.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in absol. Alkohol. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_{D_{20}}^{22}$ :  $+25,1^\circ$  (nach 3 Min.)  $\rightarrow +5,0^\circ$  (Endwert nach ca. 35 Min.; Chloroform;  $p = 6$ );  $[\alpha]_{D_{20}}^{22}$ :  $+39,9^\circ$  (nach 5 Min.)  $\rightarrow +13,1^\circ$  (Endwert nach  $> 150$  Min.; absol. Alkohol;  $c = 0,8$ ). — b) l-Form. *B.* Durch Aufbewahren einer Lösung der wasserfreien d-Form in Chloroform und fraktioniertes Fällen mit Äther (M., G., *Soc.* 1926, 3128). Mikrokrystallin. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_{D_{20}}^{22}$ :  $-11,8^\circ$  (nach 2 Min.)  $\rightarrow +5,0^\circ$  (Endwert nach 25 Min.; Chloroform;  $p = 3$ ).

Brucin-zink-benzoylpyruvat  $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + Zn(C_{10}H_7O_4)_2$ . *B.* Durch Kochen einer Lösung von Benzoylbrenztraubensäure und Brucin in verd. Alkohol mit basischem Zinkcarbonat (MILLS, GORRIS, *Soc.* 1926, 3131). Gelbe mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 185°. Zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_{D_{20}}^{22}$ :  $+20,1^\circ$  (nach 2 Min.)  $\rightarrow +4,0^\circ$  (Endwert nach 15 Min.; Chloroform;  $p = 1,5$ ). Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Alkohol unter Bildung von Acetophenon.

Benzoylbrenztraubensäure-äthylester  $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 815; E I 395). F: 46° (GAULT, FUNKE, *Bl.* [4] 41, 475). — Bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Diäthylamin entsteht Methyl-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester (S. 664) (G., F., *C. r.* 179, 535; *Bl.* [4] 41, 475). Gibt beim Behandeln mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff in Äther 4.5-Dioxo-2-methyl-3-benzoyl-tetrahydrofuran; reagiert analog mit Onanthol in Gegenwart von etwas Diäthylamin (G., F., *Bl.* [4] 41, 494, 497). Gibt bei der Umsetzung mit  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester in absol. Alkohol unter Kühlung eine Verbindung  $C_{11}H_{18}O_3N$  (s. u.) und 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester (MUMM, BÖHME, *B.* 54, 730). — Thallium(I)-salz  $TlCl_3 \cdot H_{11}O_4$ . Gelbe Krystalle (FRIGL, BÄCKER, *M.* 49, 411). Die Lösung in Benzol gibt mit Schwefelkohlenstoff eine rote Färbung.

Verbindung  $C_{10}H_{16}O_3N$ , von MUMM, BÖHME (*B.* 54, 728) als 2-Oxy-4-amino-1-benzoyl-penten-(3)-dicarbonensäure-(2.3)-diäthylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(NH_2) \cdot CH_3$  aufgefaßt. *B.* s. im vorhergehenden Abschn. — Nadeln (aus Essigester). F: 148° (Zers.) (M., B., *B.* 54, 730). Schwer löslich in Essigester. — Geht langsam beim Umkrystallisieren, schnell beim Schmelzen in 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester über.

2.  $\alpha$ -Formyl-benzoylessigsäure, Benzoylmalonaldehydsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Iminomethyl-benzoylessigsäure-äthylester, Benzoylmalonaldehydsäure-äthylester-aldimid  $C_{12}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Wurde bei der Hydrierung von Benzoylcyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Nickel in wäbr. Alkohol bei 70° nach Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff erhalten (RUPF, PFEFFER, *Helv.* 12, 645). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Methanol. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure, wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Acetophenon.

3. 3-[ $\alpha,\gamma$ -Dioxo-propyl]-benzoesäure, 3-Carboxy-benzoylacetaldehyd,  $\omega$ -Formyl-acetophenon-carbonsäure-(3)  $C_{10}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

3-Cyan-benzoylacetaldehyd,  $\omega$ -Formyl-3-cyan-acetophenon bzw.  $\omega$ -Oxymethylen-3-cyan-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$  bzw.  $NC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Cyan-acetophenon und Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Äther bei 0° (BENARY, *B.* 61, 2254). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

4.  $\alpha,\beta$ -Dioxo- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure, p-Toluylglyoxylsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitrid,  $\alpha$ -Oximino-p-toluylessigsäure-nitrid  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(N:OH) \cdot CN$  (H 816). *B.* Beim Behandeln von Di-p-toluylfurazan (Syst. Nr. 4570) mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (DE PAOLINI, *G.* 57, 660). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 137°.

Niedrigerschmelzendes  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -oximino- $\beta$ -p-tolyl-propionamidoxim,  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -p-toluyglyoxim vom Schmelzpunkt 114°,  $\alpha$ -p-Toluylamino-glyoxim  $C_{10}H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(N:OH) \cdot C(N:OH) \cdot NH_2$ . Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHEDER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1087. — *B.* Beim Behandeln von

Di-p-toluyloxyfuran (Syst. Nr. 4570) mit 6 n-Ammoniak in der Kälte (PONZIO, CERRINA, G. 58, 33). — Gelbliche Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus der Lösung in verd. Schwefelsäure durch Natriumacetat). F: 114° (unter Zersetzung und Grünfärbung). Löslich in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Essigsäure. Löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe. — Färbt sich beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln grün. Gibt bei längerem Erwärmen mit 15%iger Essigsäure auf dem Wasserbad β-p-Toluyloxyglyoxim (s. u.) und wenig Amino-p-toluyloxyfuran (Syst. Nr. 4565); die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erwärmen mit 2 n-Ammoniak auf dem Wasserbad. Liefert beim Behandeln mit Brom in schwefelsaurer Lösung Amino-p-toluyloxyfuran (Syst. Nr. 4565). — Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Gibt in wäbrig-alkoholischer Lösung mit Nickelacetat einen gelblichen Niederschlag, der durch verd. Essigsäure zersetzt wird, mit Kupferacetat einen dunkelgrünen, gegen Essigsäure beständigen Niederschlag.

Höhermelzendes β-Oxo-α-oximino-β-p-toluyloxypropionamidoxim, α'-Amino-α-p-toluyloxyglyoxim vom Schmelzpunkt 188°, β-p-Toluyloxyglyoxim C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·C(:N·OH)·C(:N·OH)·NH<sub>2</sub>. Zur Konfiguration vgl. J. MEISENHÄUSER, W. THELACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1087. — B. Bei längerem Erwärmen von α-p-Toluyloxyglyoxim mit 15%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (PONZIO, CERRINA, G. 58, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Praktisch unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, löslich in kaltem Aceton und Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure, unlöslich in verd. Essigsäure. Löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe.

### 3. Oxo-carbonsäuren C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

1. **2,3-Dioxo-4-phenyl-butan-carbonsäure (1), β,γ-Dioxo-δ-phenyl-n-valeriansäure** C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H bzw. desmoptrope Formen. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — B. Neben anderen Produkten bei vorsichtigem Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit Eisessig auf 70—80° (DIELS, A. 432, 8, 33). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in Methanol, Eisessig, Acetonitril und Benzol in der Wärme, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Alkalien. — Gibt bei der Spaltung mit Ozon in Essigester Benzoesäure, Benzaldehyd sowie Essigsäure und Oxalsäure. Wird beim Kochen mit 95%iger Ameisensäure in Essigsäure und Phenylbrenztraubensäure gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure das Phenylhydrazone der Phenylbrenztraubensäure. — Kupfersalz Cu(C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Grüne Prismen (aus Methyläthylketon). Schwer löslich in Benzol, Aceton und Methanol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Methylester C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Beim Kochen von β,γ-Dioxo-δ-phenyl-n-valeriansäure mit methylalkoholischer Salzsäure (DIELS, A. 432, 35). — Gelbe Flüssigkeit. Kp.<sub>0,6</sub>: 105—110°.

β,γ-Dioxo-δ-phenyl-n-valeronitril (?) C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO·CH<sub>2</sub>·CN (?). Zur Konstitution vgl. DIELS, A. 432, 4, 5. — B. Aus der Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (E II 7, 637) beim Eintragen in kaltes Pyridin oder (in geringerer Ausbeute) beim Erwärmen mit verschiedenen Lösungsmitteln (DIELS, A. 432, 4, 14). — Gelbe Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (JOHNSON, A. 432, 15). F: 138—139° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, löst sich bei Siedetemperatur in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Geht beim Kochen mit Benzol in eine Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (S. 570) und andere Produkte über (DIELS, A. 432, 9, 24); verändert sich auch bei längerem Kochen mit anderen organischen Lösungsmitteln und beim Auflösen in verd. Alkalien (D., A. 432, 5, 16). Beim Schütteln mit Äther und konz. Salzsäure bildet sich Oxalsäure (D., A. 432, 42). Zerfällt beim Kochen mit Ameisensäure in Phenylbrenztraubensäure, Phenyllessigsäure, Kohlenoxyd und andere Produkte; beim Kochen mit Eisessig bilden sich β,γ-Dioxo-δ-phenyl-n-valeriansäure, Phenyllessigsäure, Ammoniak und Kohlenoxyd (D., A. 432, 33, 38), während man beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure Phenyllessigsäure und eine Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N oder C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N (S. 570) erhält (D., A. 432, 40). Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform Benzoesäure und Dibenzaldiperoxyd (D., A. 432, 10, 16). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Methanol oder Alkohol eine Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (S. 570) (D., A. 432, 6, 17). Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak Benzaldehyd und eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (S. 570); diese Verbindung entsteht auch neben Benzaldehyd-äthylimid beim Schütteln mit wäbr. Äthylamin-Lösung (D., A. 432, 6, 30, 32).

Gibt beim Erwärmen mit Methanol und etwas konz. Salzsäure ein Methylalkoholat C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N (farblose Krystalle aus Acetonitril; F: 114°), das beim Aufbewahren im Vakuum wieder Methanol abgibt; ein ähnliches, noch unbeständigeres Produkt bildet sich bei Anwendung von Alkohol (DIELS, A. 432, 26). Liefert mit Resorcin bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlor-

wasserstoff in Äther eine Verbindung  $C_{17}H_{15}O_4N$  (s. u.) (D., A. 432, 42). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht neben anderen Produkten Phenylessigsäureanhydrid (D., A. 432, 45). Reaktion mit Acetylchlorid: D., A. 432, 44. Einw. von Äthylamin s. S. 569. Gibt in siedendem Benzol mit Anilin eine Verbindung  $C_{17}H_{10}O_2N_2$  (s. u.), mit *o*-Phenylendiamin eine Verbindung  $C_{17}H_{13}O_2N_2$  (F: 118—119°) (s. u.) (D., A. 432, 27, 28). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol bei Zimmertemperatur eine Verbindung  $C_{17}H_{17}O_2N_2$  (F: 123—124°) (s. u.), bei Siedetemperatur Benzaldehyd-phenylhydrazon (D., A. 432, 28, 29).

Verbindung  $C_{25}H_{20}O_2N_2$ <sup>1)</sup>. Das Mol.-Gew. ist in siedendem Benzol bestimmt. — B. In mäßiger Ausbeute beim Kochen von  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) mit Benzol (DIELS, A. 432, 9, 24). — Krystalle (aus Benzol). F: 189° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, leichter in Aceton, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° eine Verbindung  $C_{24}H_{21}O_2N$  (Krystalle aus Alkohol; F: 175°).

Verbindung  $C_{20}H_{17}O_2N$  oder  $C_{20}H_{19}O_2N$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-valeronitril(?) mit Eisessig und konz. Salzsäure (DIELS, A. 432, 40). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 204° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, löslich in warmem Alkohol, Methanol, Essigester und Acetonitril, schwer löslich oder unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Als zweibasische Säure titrierbar. — Saures Anilinsalz. Krystalle (aus Aceton). F: 187° bis 188° (Zers.). — Saures Pyridinsalz. Krystalle. F: 182°. Leicht zersetzlich.

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_2N$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol oder Methanol (DIELS, A. 432, 17). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in Methanol und in warmem Benzol, sehr schwer in Petroläther. Löslich in konz. Salzsäure und in verd. Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° unter Bildung von Toluol, Kohlenoxyd und anderen Produkten. Bei der Ozonspaltung in Essigester entsteht Phenylessigsäure. Oxydiert sich an der Luft unter Bildung von Benzylalkohol, Benzaldehyd, Essigsäure, Phenylessigsäure und anderen Produkten. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Gibt ein Benzoylderivat  $C_{18}H_{15}O_2N$  (Krystalle aus Petroläther; F: 54,5°).

Verbindung  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ . B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak oder beim Schütteln mit wäßr. Äthylamin-Lösung (DIELS, A. 432, 6, 30, 32). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 175°. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Ligroin, schwer in kaltem Eisessig, Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien unter Ammoniak-Abspaltung. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid und wenig konz. Schwefelsäure eine Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4N_2$  (F: 96°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Acetonitril eine Verbindung  $C_{22}H_{15}O_6N_2$  (Krystalle; sintert bei 192°; schmilzt bei 207°).

Verbindung  $C_{17}H_{15}O_4N$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) und Resorcin bei Gegenwart von Zinkchlorid (DIELS, A. 432, 43). — Prismen mit 1  $CH_3 \cdot CN$  (aus Acetonitril). F: ca. 150° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Wasser in eine bei 200—203° unter Zersetzung schmelzende Substanz über.

Verbindung  $C_{17}H_{10}O_2N_2$ . B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) und Anilin in siedendem Benzol (DIELS, A. 432, 27). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 121—122° (unter Gelbfärbung). — Spaltet beim Erwärmen mit starker Salzsäure Anilin ab.

Verbindung  $C_{17}H_{17}O_2N_2$  vom Schmelzpunkt 118—119°. B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) und *o*-Phenylendiamin in siedendem Benzol (DIELS, A. 432, 28). — Krystalle (aus Methanol). F: 118—119°. — Wird durch starke Salzsäure in die Ausgangsstoffe gespalten.

Verbindung  $C_{17}H_{17}O_2N_2$  vom Schmelzpunkt 123—124°. B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril(?) und Phenylhydrazin in Alkohol bei Zimmertemperatur (DIELS, A. 432, 28). — Krystalle (aus Methanol). F: 123—124°. — Geht beim Kochen mit Toluol unter Kohlenoxyd-Entwicklung in Phenylessigsäurephenylhydrazid über.

## 2. 1.3-Dioxo-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2), $\alpha$ -Benzoyl-acetessigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Äthylester, Benzoylacetessigester  $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen (H 817; E I 396). B. Neben anderen Produkten beim Behandeln eines Gemisches aus Chloressigsäureäthylester und Essigsäureäthylester mit Magnesium und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (SOMMELET, HAMEL, Bl. [4] 29, 550). — Darst. Man kocht 195 g Acetessigester in 3,4 Liter Benzol unter Rühren 24 Stdn. mit 34,5 g Natrium, kühlt etwas ab, versetzt langsam mit 263 g Benzoylchlorid, kocht nochmals 8 Stdn., kühlt ab, versetzt

<sup>1)</sup> Diese Bruttoformel wurde der Verbindung auf Grund einer Privatmitteilung von DIELS zuerteilt.

mit Eis, wäscht mit Dicarbonat-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert; Ausbeute 63—75% der Theorie (SHRINER, SCHMIDT, ROLL, *Org. Synth.* 18 [1938], 33; Coll. Vol. II [1943], 266; vgl. SH., SCH., *Am. Soc.* 51, 3637). —  $K_{p_0}$ : 177—181°;  $K_{p_8}$ : 142—148° (SH., SCH., R.). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Acetoxy-benzoylchlorid in Äther 4-Oxy-3-benzoylcumarin (Syst. Nr. 2498) (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1927, 1707).

**$\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -chloracetyl-propionitril** bzw.  **$\beta$ -Amino- $\alpha$ -chloracetyl-zimtsäure-nitril** ( $\alpha$ -Chloracetyl-benzoacetodinitril)  $C_{11}H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Benzoacetodinitril (S. 469) in Pyridin + absol. Äther unter Kühlung (BENARY, LAU, *B.* 56, 596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 116° (B., L.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, mäßig in Methanol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (B., L.). — Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Methanol Thio-bis-[ $\alpha$ -acetyl-benzoacetodinitril] (Syst. Nr. 1437) (B., L.). Beim Aufbewahren mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht das Hydrat einer Verbindung  $C_{22}H_{14}ON_4 = NC \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot C(CN) : C \cdot C_6H_5$  (?) (Syst. Nr. 3698) (B., L.). Gibt mit Anilin bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad N-Phenyl- $\alpha$ -anilinoacetyl-benzoacetodinitril  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. Nr. 1917), bei mehrstündigem Erhitzen in Eisessig auf 115—120° das diesem Nitril entsprechende Amid (B., SCHWOCH, *B.* 57, 337).

**$\alpha$ -[2-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester**  $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 818). Darstellung durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid auf Natriumacetessigester: McCLUSKEY, *Am. Soc.* 44, 1575; OVERMYER, *Am. Soc.* 48, 456. — Schwach rötlich-braunes Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff-Eisessig (McCl.) oder mit Eisen(II)-sulfat in alkal. Lösung (O.) 4-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(3)-äthylester-N-oxyl (Syst. Nr. 3366). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 4-Oxy-chinaldin (Syst. Nr. 3114) und 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. Nr. 3137) (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1070). Zur Einw. von verd. Schwefelsäure (H 819) vgl. KERMACK, SMITH, *Soc.* 1929, 814.

**$\alpha$ -[3-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester**  $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 819). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3-Nitro-benzoylacetone (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1617).

**$\alpha$ -[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester**  $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 819). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Nitro-benzoylacetone (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1618).

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{13}O_4$ .

1. **1,3-Dioxo-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1),  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\epsilon$ -phenyl-n-capronsäure, Benzylacetonoxyalsäure**  $C_{13}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Hydrierung von Cinnamoylbrenztraubensäure-äthylester (S. 576) in Gegenwart von kolloidem Palladium in wäbr. Alkohol (BORSCH, PETER, *A.* 458, 152). Durch Kondensation von Benzylacetone mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung (B., P.). — Blättrige Krystalle. *F*: 38—39°. — Kupfersalz  $Cu(C_{14}H_{15}O_4)_2$ . Graugrüne Nadeln (aus Benzol). *F*: 164—165°.

**$\delta,\epsilon$ -Dibrom- $\alpha,\gamma$ -dioxo- $\epsilon$ -phenyl-n-capronsäure-äthylester, Dibromid des Cinnamoylbrenztraubensäure-äthylesters**  $C_{14}H_{13}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cinnamoylbrenztraubensäure-äthylester und Brom in Chloroform bei 0° (BORSCH, PETER, *A.* 458, 156). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 104°. Gibt eine starke Eisenchlorid-Reaktion. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol auf 50° 6-Phenyl-pyron-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 2619).

2. **2,4-Dioxo-1-phenyl-pentan-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Phenacetyl-acetessigsäure**  $C_{13}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

**$\alpha$ -[2-Nitro-phenacetyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\omega$ -[2-Nitro-phenyl]-acetylacetone-ms-carbonsäure-äthylester**  $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Natriumacetessigester und (nicht näher beschriebenen) 2-Nitro-phenacetylchlorid in Äther (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* 61, 1117). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 76° bis 77°. Löst sich in 2n-Alkalilauge und in nicht zu konzentrierter alkoholischer Alkalilauge, langsam auch in Sodalösung, mit gelber, in 20%iger alkoholischer Lauge mit dunkelblauer, bald nach Braun umschlagender Farbe. Die Lösung in Pyridin färbt sich auf Zusatz von starker alkoholischer Lauge erst blau, dann braun. — Liefert bei längerem Kochen mit 2n-Schwefelsäure 2-Nitro-phenylacetone und  $\omega$ -[2-Nitro-phenyl]-acetylacetone. Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt.

3.  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzoyl-acetessigsäure  $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Methylester  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-methylesters und Benzoylchlorid in Äther (DIECKMANN, WITTMANN, B. 56, 3344). — Krystalle (aus Methanol). F: 79—80°.  $Kp_{10}$ : 173—174°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Methanol. — Wird durch Natriumethylat-Lösung in Essigsäuremethylester und Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester gespalten. Liefert bei längerem Erwärmen mit Anilin geringe Mengen Benzanilid.

4. 1,3-Dioxo-1-p-tolyl-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -p-Tolyl-acetessigsäure  $C_{13}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl- $\alpha$ -chloracetyl-propionitril bzw.  $\beta$ -Amino-4-methyl- $\alpha$ -chloracetyl-zimtsäure-nitril ( $\alpha$ -Chloracetyl-p-toluacetodinitril)  $C_{13}H_{11}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$  bzw.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus p-Toluacetodinitril (S. 487) und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin in absol. Äther unter Kühlung (BENARY, SCHWOCH, B. 57, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—168°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol, schwer in Äther, kaum löslich in Wasser. — Reagiert mit Kaliumhydrosulfid und mit methylalkoholischem Ammoniak analog  $\alpha$ -Chloracetyl-benzoacetodinitril (S. 571).

5. 2-Diacetylmethyl-benzoesäure, *ms*-[2-Carboxy-phenyl]-acetylaceton, Phenylacetylaceton-o-carbonsäure  $C_{13}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2 Brom-benzoesäure mit Acetylaceton und Natriumäthylat-Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver (HURTLEY, Soc. 1929, 1870, 1871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Gibt bei Eisenchlorid eine rote Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit alk. Permanganat-Lösung Phthalsäure. Gibt beim Kochen mit verd. Alkali etwas 2-Carboxy-phenylaceton (S. 487). Beim Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung entsteht 1-Oxy-3-methyl-isochinolin.

## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$ .

1. 4,6-Dioxo-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1),  $\delta$ -Dioxo- $\zeta$ -phenyl- $\delta$ -nonantsäure,  $\delta$ -Oxo- $\varepsilon$ -benzoyl-capronsäure  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben 1,7-Dibenzoyl-heptandion-(2,6) beim Eintragen von 4 Mol Natriumamid in eine Lösung von 1 Mol Glutarsäurediäthylester und 4 Mol Acetophenon in Äther unter Eiskühlung (WIELAND, DRISHAUS, A. 478, 111, 112). — Krystalle (aus Benzol oder Methanol). F: 130°. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Methylester  $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WIELAND, DRISHAUS, A. 478, 112). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Reagiert mit Acetophenon in Gegenwart von Natriumamid langsam unter Bildung von 1,7-Dibenzoyl-heptandion-(2,6).

2. 1,5-Dioxo-1-phenyl-hexan-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -Acetonyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure,  $\beta$ -Acetyl- $\beta'$ -benzoyl-isobuttersäure  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von  $\alpha$ -Acetonyl- $\alpha'$ -benzoyl-bernsteinsäurediäthylester (MIFTHKE, Dissert. [Kiel 1922], zit. bei MUMM, BRODERSEN, B. 56, 2298). Man löst 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-dicarbonensäure-(3,4) in siedender Natronlauge und trägt unter Einleiten von Kohlendioxyd 2,5%iges Natriumamalgam (entsprechend 2 Atomen Natrium) ein (MUMM, BR., B. 56, 2297). — Krystalle (aus 25%igem Alkohol). F: 83°; erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt erneut bei 135° (MIX.; MUMM, BR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, löslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Geht langsam beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen, in das Lacton der Monoenolform (5-Oxo-4-phenacyl-2-methylen-tetrahydrofuran, Syst. Nr. 2480) über. — Gibt ein bei 204° schmelzendes Phenylhydrazon.

3. 3,5-Dioxo-1-phenyl-hexan-carbonsäure-(4),  $\alpha$ -Hydrocinnamoyl-acetessigsäure  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Imino- $\alpha$ -[ $\alpha,\beta$ -dibrom-hydrocinnamoyl]-butyronitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -[ $\alpha,\beta$ -dibrom-hydrocinnamoyl]-crotonsäurenitril (Dibromid des  $\alpha$ -Cinnamoyl-diacetonitrils)  $C_{13}H_{11}ON_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(NH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CN) \cdot C(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Brom auf  $\alpha$ -Cinnamoyl-diacetonitril (S. 576) in Chloroform (BENARY, HOSENFELD, B. 55, 3426). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 205° dunkel; F: 220° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in den meisten übrigen Mitteln. — Liefert beim Erwärmen mit 5n-Natronlauge  $\alpha$ -Cinnamoyl-acetessigsäure-nitril.

4. 2-[ $\beta,\beta$ -Diacetyl-äthyl]-benzoesäure, *ms*-[2-Carboxy-benzyl]-acetylaceton  $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Äthylester, *ms*-[2-Carboxy-benzyl]-acetylaceton  $C_{15}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von Natrium-acetylaceton mit 2-Chlormethyl-benzoesäure-



äthylester auf 135—160° (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1262). —  $Kp_{14}$ : 196°. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotviolette Färbung. — Kupfersalz. Grau. F: 168—170°.

5. 3-[ $\beta$ - $\beta$ -Diacetyl-äthyl]-benzoesäure, *ms*-[3-Carboxy-benzyl]-acetylaceton  $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1258). — Krystallisiert aus Alkohol als Ketonform(?) in Nadeln vom Schmelzpunkt 130°, die mit Eisenchlorid erst nach einiger Zeit reagieren, aus Benzol als Enolform(?) in Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, die mit Eisenchlorid sofort eine purpurrote Färbung geben. Die beiden Formen lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol beliebig ineinander umwandeln. Schwer löslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — In saurer Lösung ziemlich beständig. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3-[ $\beta$ -Acetyl-äthyl]-benzoesäure. — Kupfersalze:  $CuC_{13}H_{14}O_4$ . Blaugrün. Zersetzt sich bei 250° unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. —  $Cu(C_{13}H_{14}O_4)_2$ . Hellgrau. Zersetzt sich bei 235—240° unter Braunfärbung. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Berylliumsalze: *M., P., Soc.* 1926, 1259. — Chrom(III)-salz. Dunkelgrün. Löslich in Chloroform (*M., P., Soc.* 1926, 1260).

Äthylester, *ms*-[3-Carbäthoxy-benzyl]-acetylaceton  $C_{15}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Natrium-acetylaceton mit 3-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester auf 135—160° (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1258). — Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 209—215°. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotviolette Färbung. Wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure verseift, durch siedende verdünnte Schwefelsäure oder konz. Salzsäure nicht verändert. — Kupfersalz  $Cu(C_{15}H_{16}O_4)_2$ . Hellgraues, mikrokristallines Pulver (aus Benzol). F: 173—176°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$ .

3-[3-Carboxy-benzyl]-heptandion-(2.4), 3-[ $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -butyryl-äthyl]-benzoesäure, 3-m-Carboxybenzyl-butyrylaceton  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1260). — Tafeln (aus wäbr. Alkohol); sintert bei 80°, schmilzt unscharf bei 100—112°; reagiert mit Eisenchlorid nur langsam. Krystalle (aus Benzol + Petroläther); schmilzt bei 78—90°; gibt mit Eisenchlorid sofort eine purpurrote Färbung. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3-[ $\beta$ -Acetyl-äthyl]-benzoesäure. — Kupfersalze:  $CuC_{11}H_{12}O_4$ . Blaugrün. Unlöslich. Zersetzt sich oberhalb 225° unter Braunfärbung. —  $Cu(C_{11}H_{12}O_4)_2$ . Graues Pulver. Schmilzt bei 176—178° zu einer grünen Flüssigkeit. Löslich in Alkohol und Aceton. Geht beim Kochen mit Alkohol oder Aceton in die freie Säure und das vorangehende Salz über. — Berylliumsalze: *M., P.*

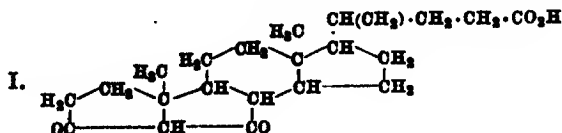
Äthylester, 3-[3-Carbäthoxy-benzyl]-heptandion-(2.4)  $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester und Natrium-butyrylaceton auf 140—160° (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1260). —  $Kp_2$ : 200—201°. —  $Cu(C_{17}H_{20}O_4)_2$ . Hellgraues mikrokristallines Pulver (aus Benzol). F: 168—170°. Löslich in Chloroform und Benzol.

## 7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$ .

6-Methyl-3-benzyl-heptandion-(2.4)-carbonsäure-(3)-äthylester,  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -isovaleryl-acetessigsäure-äthylester  $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{matrix}$ . *B.* Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* 57, 1617). —  $Kp_{14}$ : 195—196°.  $D_4^{20}$ : 1,0524.  $n_D^{20}$ : 1,5014. — Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge Benzylacetone.

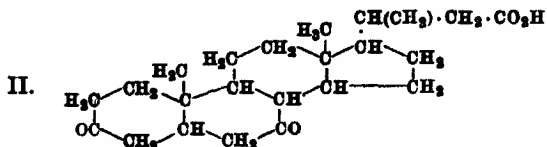
## 8. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{22}O_4$ .

**Brenzanthropocholoidansäure**  $C_{22}H_{22}O_4$ , Formel I, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

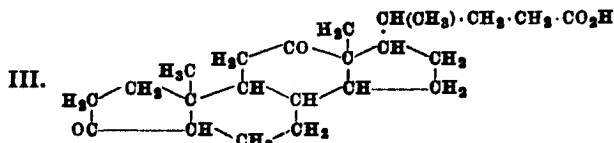


9. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{34}O_4$ .

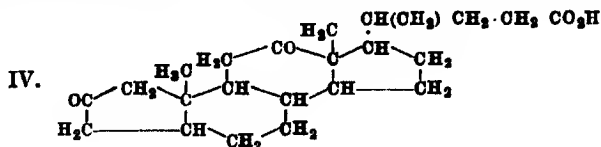
1. 3.7 - Dioxo - norcholansäure
- $C_{23}H_{34}O_4$
- , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



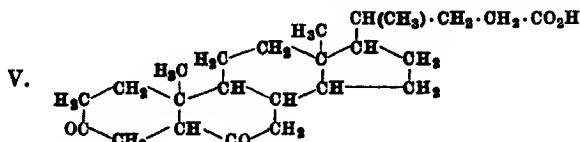
2. Brenzdesoxybilitansäure
- $C_{23}H_{34}O_4$
- , Formel III, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



3. Brenzisodesoxybilitansäure
- $C_{23}H_{34}O_4$
- , Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine

10. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{36}O_4$ .

3.6-Dioxo-cholansäure, Hydehydrodesoxycholensäure  $C_{24}H_{36}O_4$ , Formel V, und isomere Verbindungen (z. B. 3.7-Dioxo-cholansäure [Chenodehydrodesoxycholsäure],



3.12-Dioxo-cholansäure [Dehydrodesoxycholsäure], 7.12-Dioxo-cholansäure [Dehydroisodesoxycholsäure]) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

[H. RICHTER]

c) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_4$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_6O_4$ .

1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), 1.3-Diketo-hydrinden-carbonsäure-(2) bzw. 1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2), Oxyindoncarbonsäure  $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C(QH)} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 823; E I 397). Das Dinatriumsalz gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen blauen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint (BARGER, EATON, *Soc.* 125, 2408).

Methylester  $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Einw. von Kalilauge auf 2-Carboxy-benzoylessigsäure-dimethylester bei 0° (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 306). Bei der Umlagerung von Phthalidylidenessigsäure-methylester mit Hilfe von Natriummethylat (G., K., GR.). — Krystallpulver (aus Ligroin). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Kaliumsalz. Gelb.

Äthylester  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw. desmotrope Form (H 823; E I 397). B. Durch Einw. von Kalilauge auf 2-Carboxy-benzoylessigsäure-diäthylester bei 0° (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 306). — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff

bei  $-20^{\circ}$  Phthalsäure, Glyoxylsäureäthylester, Kohlendioxyd und eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt  $122^{\circ}$  (SCHEIBER, HOPFER, *B.* 58, 698, 701). Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen blauen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint; der freie Ester gibt diese Reaktion nicht (BARGER, EATON, *Soc.* 125, 2408).

**2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{12}H_9O_4Br =$

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 824; E I 398). Liefert bei 38-stdg. Erhitzen mit Cyclohexen in Methanol Methyl-[2-brom-cyclohexyl]-äther (SCHMIDT, ASCHERL, v. KNILLING, *B.* 59, 1886)

**2. Oxo-carbonsäuren**  $C_{11}H_9O_4$ .

1. **2.3-Dioxo-hydrinden-essigsäure-(1)**  $C_{11}H_9O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(CH_2 \cdot CO_2H) \end{array} \right\rangle CO$ .

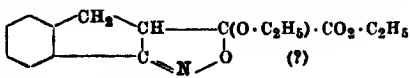
**3-Oxo-2-oximino-hydrinden-essigsäure-(1)-methylester, 2-Oximino-hydrindon-(1)-essigsäure-(3)-methylester**  $C_{12}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel (R =  $CH_3$ ). *B.* Aus Hydrindon-(1)-essigsäure-(3)-methylester und Isoamylnitrit in methylalkoholischer Salzsäure bei  $40^{\circ}$  (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 578). — F:  $167^{\circ}$  (Zers.).

**3-Oxo-2-oximino-hydrinden-essigsäure-(1)-äthylester, 2-Oximino-hydrindon-(1)-essigsäure-(3)-äthylester**  $C_{13}H_{13}O_4N$ , s. obenstehende Formel (R =  $C_2H_5$ ). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 578). — Prismen. F:  $193^{\circ}$  (Zers.).

2. **[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-glyoxylsäure, Hydrindon-(1)-oxalylsäure-(2), Hydrindonoxalsäure**  $C_{11}H_9O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form (H 825; E I 398). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit 1 n-Natronlauge bei  $30-40^{\circ}$  (LEUCHS, KOWALSKI, *B.* 58, 2290). — F: ca.  $215^{\circ}$  (Zers.). Sublimiert im Vakuum unter geringer Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Chloroform, absol. Alkohol und Eisessig, löslich in warmem Äther. Löst sich in heißer Natriumacetat-Lösung. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd geringe Mengen  $\alpha$ -Hydrindon. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

**Äthylester**  $C_{13}H_{13}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 398). Zur Bildung aus  $\alpha$ -Hydrindon und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat vgl. LEUCHS, KOWALSKI, *B.* 58, 2289. — F:  $71-72^{\circ}$ .  $Kp_{10}$ :  $203^{\circ}$ . Schwer löslich in warmem Petroläther und in kaltem Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in warmem Äther, sehr leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Löst sich allmählich in Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen auf  $260-290^{\circ}$  oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$  wenig  $\alpha$ -Hydrindon und harzige Produkte (L., K., *B.* 58, 2290).  $\alpha$ -Hydrindon bildet sich auch beim Kochen des Natriumsalzes mit absol. Alkohol (L., K., *B.* 58, 2293). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther (RUHEMANN, *Soc.* 101 [1912], 1735) oder in kaltem Alkohol (L., K., *B.* 58, 2290) das Phenylhydrazinsalz  $C_6H_5N_2 + C_{13}H_{13}O_4$ , in siedendem Alkohol zwei stereoisomere Monophenylhydrazone (F:  $173-174^{\circ}$  und  $156-158^{\circ}$ ) (L., K.).

**Monoxim des Hydrindonoxalsäureäthylesters**  $C_{13}H_{13}O_4N =$

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N \cdot OH) \end{array} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 398). Zur Konstitution vgl. LEUCHS, KOWALSKI, *B.* 58, 2289. — Sintert bei  $145^{\circ}$ ; F:  $155-157^{\circ}$  (L., K., *B.* 58, 2293). Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 5-Äthoxy-3.4( $CH_2$ )-benzyliden-1<sup>4</sup>-isoxazolin-carbonsäure-(5)-äthylester (?) (s.  nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4329).

**Monosemicarbazon des Hydrindonoxalsäureäthylesters**  $C_{14}H_{15}O_4N_3 =$

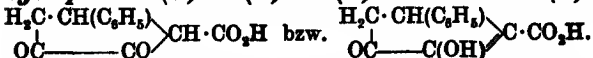
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \end{array} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus absol. Alkohol). F:  $161-163^{\circ}$  (LEUCHS, KOWALSKI, *B.* 58, 2292). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 3.4( $CH_2$ )-Benzyliden-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3648; vgl. E I 25, 543).

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{13}H_{10}O_4$ .

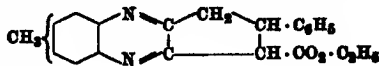
1. **1.3-Dioxo-5-phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(1), Cinnamoylbrenztraubensäure, Benzalacetonoalsäure**  $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Äthylester  $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen (H 825).  $Kp_1$ : ca. 205°;  $Kp_2$ : ca. 185° (BORSCH, PETER, A. 453, 150). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol  $\alpha$ , $\gamma$ -Dioxo- $\epsilon$ -phenyl-n-capronsäure-äthylester (B., PETER). Gibt beim Erhitzen mit  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester unter 40 mm Druck auf 130° 2-Methyl-6-styryl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, Soc. 125, 636). — Kupfersalz  $Cu(C_{14}H_{14}O_4)_2$ . Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 207—208° (B., PETER).

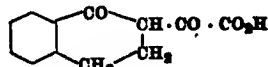
2. **2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1) bzw. 2-Phenyl-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4 =$



Äthylester  $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C_2H_4O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Ist reines Monoenol. — B. Durch Kochen von 2-Phenyl-cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester mit verd. Essigsäure oder Ameisensäure (DIECKMANN, B. 55, 2488). — Krystalle. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin und Wasser. In alkoholisch-wässriger Lösung als einbasische Säure titrierbar. — Nimmt in alkoh. Lösung 1 Mol Brom auf. Gibt mit 3.4-Diamino-toluol 6 (oder 7)-Methyl-4'-phenyl-[cyclopenteno-1'.2':2.3-ohinoxalin]-carbonsäure-(3')-äthylester (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3652). — Bis-phenylhydrazon. F: 181°.



3. **[1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure, Tetralon-(1)-oxalylsäure-(2),  $\alpha$ -Tetralon- $\beta$ -oxalensäure**  $C_{13}H_{10}O_4$ , s. nebenstehende Formel.



Äthylester  $C_{14}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Tetralon und Oxalaldehyd-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1288). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Methanol). F: 48°. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° im Vakuum Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester, etwas  $\alpha$ -Tetralon und harzige Produkte.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{10}O_4$ .

1. **1-Phenyl-hexen-(1)-dion-(3.5)-carbonsäure-(4),  $\alpha$ -Cinnamoyl-acetessigsäure bzw. 1-Phenyl-hexadien-(1.4)-ol-(5)-on-(3)-carbonsäure-(4),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -cinnamoyl-crotonsäure**  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CH_3$ .

Äthylester  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form (H 825). Darstellung aus Natriumacetessigester und Cinnamoylchlorid: BORSCH, PETER, A. 453, 153. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130—135° Cinnamoylacetone. — Kupfersalz  $Cu(C_{12}H_{10}O_4)_2$ . Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 164°.

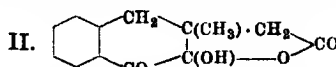
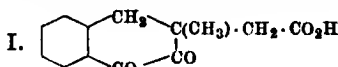
Nitril,  $\alpha$ -Cinnamoyl- $\alpha$ -cyan-aceton  $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CN) : C(OH) \cdot CH_3$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von  $\alpha$ -Cinnamoyl-diacetonitril (s. u.) mit 1 n-Natronlauge (BENARY, HOFENFELD, B. 55, 3425). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder 4%iger Natronlauge nicht verändert.

$\beta$ -Imino- $\alpha$ -cinnamoyl-butyronitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cinnamoyl-crotonsäure-nitril ( $\alpha$ -Cinnamoyl-diacetonitril)  $C_{12}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C : (NH) \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CN) : C(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Neben N-Cinnamoyl-diacetonitril (E II 3, 391) bei der Einw. von Zimtsäurechlorid auf Diacetonitril (E II 3, 424) bei Gegenwart von Pyridin in absol. Äther (BENARY, HOFENFELD, B. 55, 3424). — Nadeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 198—199°. Unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther, schwer löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, Methanol, Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Dibromid (S. 572). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-3-methyl-5-styryl-4-cyan-pyrazol.

2. **2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)**  $C_{13}H_{12}O_4 =$   
 $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw. desmotope Formen.

**2-Phenyl-1-cyan-cyclohexandion-(4.6)** bzw. **2-Phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)** (Phenyldihydroresorcyllsäure-nitril, Phenylcyandihydroresorcin)  $C_{13}H_{11}O_2N =$   
 $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CN}$  bzw.  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CN}$  bzw. weitere desmotope Formen (H 827). Zur Konstitution vgl. KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1987. — B. Zur Bildung aus Benzalacetone und Natriumcyanessigester vgl. K., A., *Am. Soc.* 45, 1988. Beim Kochen von (aus Benzalacetone und Natrium-cyanessigsäure-methylester erhaltenem)  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit Natriummethylat-Lösung (K., A., *Am. Soc.* 45, 1989). — Krystalle (aus Methanol). F: 180°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Phenylbernsteinsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung bei Zimmertemperatur entsteht 4-Methoxy-2-phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-on-(6).

3. **3.4-Dioxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)** bzw. **Lacton der 3.3-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2)**  $C_{13}H_{12}O_4$ , Formel I bzw. II. B. Durch Oxydation von 4-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) mit alkal. Permanganat-Lösung bei ca. 10° oder mit 50%iger Salpetersäure auf dem Dampfbad (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 660, 661). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 171°. Die Lösungen in Benzol, Alkohol, Aceton und Wasser sind in der Kälte farblos, in der Wärme gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Sodalösung  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[2-carboxy-benzyl]-



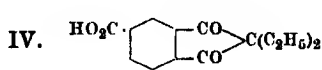
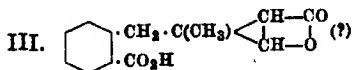
bernsteinsäure. Bei weiterer Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entsteht eine Verbindung  $C_{13}H_{10}O_5$  (s. u.). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure eine Verbindung  $C_{13}H_{12}O_4$  (s. u.). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht das Formel II entsprechende Acetylderivat (Syst. Nr. 2533). Gibt mit o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol 3'-Methyl-3'-4'-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-chinoxalin]-essigsäure-(3') (Syst. Nr. 3652). — Mono-[4-nitro-phenylhydrazon]  $C_{13}H_{11}O_5N_3$ . F: 180°. — Silbersalz  $\text{Ag}C_{13}H_{11}O_4$ . Etwas löslich in Wasser. — Weitere Salze: K., Str., Th.

Verbindung  $C_{13}H_{12}O_4$ . Wird von KON, STEVENSON, THORPE als Lacton der 1-Methyl-1-[2-carboxy-benzyl]-cyclopropanol-(3)-carbonsäure-(2) (Formel III) aufgefaßt. — B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure (K., Str., Th., *Soc.* 121, 653, 662). — Tafeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 187—188°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung die Verbindung  $C_{13}H_{10}O_5$  (s. u.). Beim Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz  $\text{Ag}_2C_{13}H_{12}O_5$  einer Säure  $C_{13}H_{14}O_5$ . Reagiert nicht mit Semicarbazid. Läßt sich nicht acetylieren.

Verbindung  $C_{13}H_{10}O_5$ . B. Aus 3.4-Dioxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) und aus der Verbindung  $C_{13}H_{12}O_4$  (s. o.) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 100° (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 663). — Krystalle (aus Wasser). F: 210°. Als zweibasische Säure titrierbar. — Reagiert nicht mit Semicarbazid. Gibt ein Acetylderivat  $C_{13}H_{12}O_5$  (F: 218—219°).

Monoxim  $C_{13}H_{12}O_2N = \text{HO} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_8O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw. entsprechende Lacton-Form. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 183° (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 662).

Monosemicarbazon  $C_{14}H_{15}O_2N_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot C_{10}H_8O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw. entsprechende Lacton-Form. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.) (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 662).



## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_4$ .

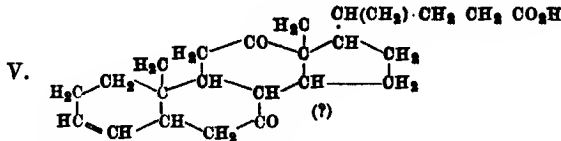
**1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden-carbonsäure-(5), 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-carbonsäure-(5)**  $C_{14}H_{14}O_4$ , Formel IV. B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 5-Methyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) bei 145° im Rohr (FLEISCHER, A. 422, 245). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 2.2-Diäthyl-5-[ $\Delta^x$ -cyclohexenyl]-indandion-(1.3) (FL., SIEFERT, A. 422, 314). — Prismen (aus Wasser). F: 136—137°.

**6. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{18}O_4$ .**

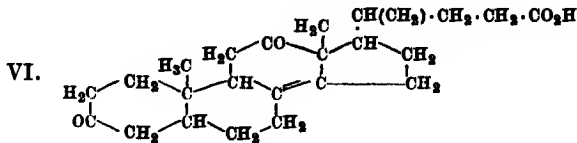
$\alpha$ -[4-Isopropyl-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{15}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Isopropyl-zimtsäure-chlorid und Natriumacetessigester in siedendem Äther (LAMFR, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 447; C. 1929 II, 1915). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck [4-Isopropyl-cinnamoyl]-aceton. — Kupfersalz  $Cu(C_{15}H_{17}O_4)_2 + C_6H_6$ . Dunkelgrüne Prismen (aus Benzol). F: 210°.

**7. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{24}O_4$ .**

1. **7.12-Dioxo-cholensäure (?)**  $C_{24}H_{24}O_4$ , Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

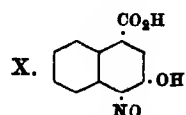
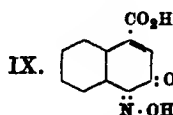
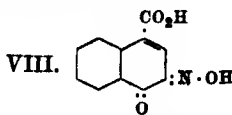
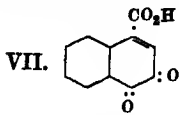


2. **Dehydroapocholsäure**  $C_{24}H_{24}O_4$ , Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**f) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_4$ .****1. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_8O_4$ .**

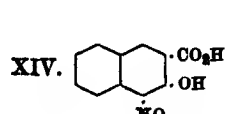
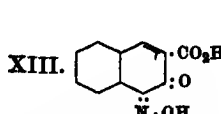
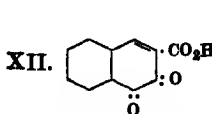
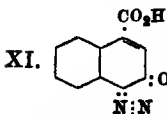
1. **3,4-Dioxo-3,4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), Naphthochinon-(1,2)-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel VII (E I 399). B. Durch Oxydation von 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(1) mit verd. Salpetersäure unter Eiskühlung (LESSER, GAD, B. 58, 2555). — F: 173° (korr.; Zers.).

**Naphthochinon-(1,2)-oxim-(2)-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_8O_4N$ , Formel VIII bzw. entsprechende Nitroso-Form. B. Beim Kochen von Naphthochinon-(1,2)-carbonsäure-(4) mit 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (LESSER, GAD, B. 58, 2555). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 181—182° (korr.; Zers.).



**Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1)-carbonsäure-(4)** bzw. **4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_8O_4N$ , Formel IX bzw. X. B. In geringer Menge bei langsamem Zusatz einer mit überschüssigem Natriumnitrit versetzten sodaalkalischen Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(1) zu verd. Salzsäure (LESSER, GAD, B. 58, 2555). — Nicht rein erhalten. Rotbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

**Naphthochinon-(1,2)-diazid-(1)-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_8O_4N_2$ , Formel XI, s. bei 3-Oxy-naphthoesäure-(1)-diazoniumhydroxyd-(4), Syst. Nr. 2201.



2. **3,4-Dioxo-3,4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), Naphthochinon-(1,2)-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_8O_4$ , Formel XII.

**Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3)** bzw. **4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4N$ , Formel XIII bzw. XIV (H 828). Färbung von Wolle durch Metallderivate der Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3): MORGAN, SMITH, *Soc.* 119, 715. — Eisen(II)-salz.

Grün. Ziemlich schwer löslich in Wasser (BASF, D.R.P. 350322; C. 1922 II, 1031; *Frdl.* 14, 766). Anwendung zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen: BASF. — Kobalt(III)-salz:  $\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2$ . B. Beim Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Natriumkobalt(III)-nitrit in absol. Alkohol (MORGAN, SMITH, *Soc.* 119, 709). Rotes Pulver (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig mit dunkelroter Farbe, schwer löslich in Aceton und Alkohol mit orangegelber Farbe. Leicht löslich in Alkalilauge mit orangegelber Farbe; wird durch Säuren wieder gefällt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichbraun und wird beim Verdünnen gelb. —  $[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2][\text{Co}(\text{NH}_2)_6]$ . B. Durch Einw. von Kobalt(II)-chlorid und Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3) in verd. Ammoniak (M., Sm., *Soc.* 119, 709). Rötlichbraun. Schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Die Lösungen in verd. Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure sind rot und werden auf Zusatz von Alkalilauge gelb. Löst sich beim Erwärmen mit 5 n-Natronlauge unter Zersetzung.

## 2. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

**1.3-Dioxo-2-allyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, 2-Allyl-indandion-(1.3)-carbonsäure-(2)-äthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . B. Aus dem Natriumsalz des Indandion-(1.3)-carbonsäure-(2)-äthylesters und Allyljodid in siedendem Alkohol (RADULESCU, *Bulet. Cluj* 3, 135; C. 1927 I, 1454; vgl. R., *Bl.* [4] 37, 917). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser sowie in Alkalien. — Geht beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in das Lacton der 2-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-indandion-(1.3)-carbonsäure-(2)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$  (Syst. Nr. 2495) über. Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol das Lacton der 2-[ $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxy-propyl]-indandion-(1.3)-carbonsäure-(2).

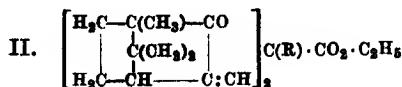
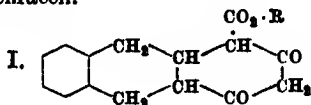
## 3. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

**1. 1-Phenyl-octadien-(1.3)-dion-(5.7)-carbonsäure-(6),  $\alpha$ -[Cinnamyliden-acetyl]-acetessigsäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

**Methylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Kochen von Cinnamylidenacetylchlorid mit 2 Mol Natrium-acetessigsäure-methylester in Äther (BORSCHKE, ROSENTHAL, MEYER, *B.* 60, 1136). — Prismen (aus Petroläther). F: 45°. — Zerfließt beim Aufbewahren. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° 1-Phenyl-octadien-(1.3)-dion-(5.7) (B., R., M.). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entsteht  $\gamma$ -Cinnamyliden-acetessigsäure-methylester (B., R., M.; vgl. B., BLOUNT, *B.* 68 [1930], 2419). — Kupfersalz  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4)_2$ . Gelblichgrüne Krystalle (aus Essigester). F: 203—204° (Zers.) (B., R., M.). Ziemlich schwer löslich in Essigester.

**2. 2.4-Dioxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-anthracen-carbonsäure-(1)**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Formel I (R = H).

**Äthylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Formel I (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ). B. In geringer Menge bei 48-stdg. Kochen von  $\Delta^1$ -Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure-äthylester mit 1 Mol Acetessigester und ca. 0,9 Mol Natrium-äthylat-Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß (COLVER, NOYES, *Am. Soc.* 48, 903). — Dunkelrote Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Löslich in Sodälösung und Natriumdicarbonat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit ca. 20%iger Salzsäure im Rohr oder beim Kochen mit Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad 1.3-Dioxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-anthracen.



## 4. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$ .

**$\alpha$ - $\alpha$ -Bis-[d-campherylliden-(3)-methyl]-propionsäure-äthylester, Di-methylen-campher-methyl-essigsäure-äthylester**  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , Formel II (R =  $\text{CH}_3$ ). B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von 3-Chlormethylen-d-campher auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylesters in siedendem Alkohol (RUPF, COUVORSIER, *Helv.* 6, 1068, 1070). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. — Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalilauge oder Natriumäthylat-Lösung eine tiefrote Färbung, die beim Ansäuern verschwindet.

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{27}H_{30}O_4$ .

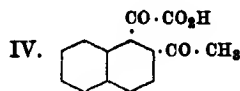
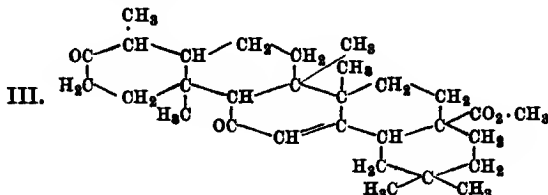
$\alpha,\alpha$ -Bis-[d-campherylidin-(3)-methyl]-n-valeriansäure-äthylester, Di-methylen-campher-propylessigsäure-äthylester  $C_{27}H_{30}O_4$ , Formel II auf S. 579 ( $R = CH_2 \cdot C_2H_5$ ). B. Bei der Einw. von 3-Chlormethylen-d-campher auf die Natriumverbindungen des  $\alpha$ -Propyl-acetessigsäure-äthylesters oder des  $\alpha$ -[d-Campherylidin-(3)-methyl]-n-valeriansäure-äthylesters in siedendem Alkohol (RUFFE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1069, 1070). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{28}H_{40}O_4$ .

$\alpha,\alpha$ -Bis-[d-campherylidin-(3)-methyl]-n-capronsäure-äthylester, Di-methylen-campher-butylelessigsäure-äthylester  $C_{28}H_{40}O_4$ , Formel II auf S. 579 ( $R = [CH_2]_2 \cdot CH_2$ ). B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUFFE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1071). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. [BÄRMANN]

7. Oxo-carbonsäuren  $C_{30}H_{42}O_4$ .

Ketohedragonsäure-methylester  $C_{30}H_{44}O_4$ , Formel III. B. Durch Oxydation von Hedragonsäure-methylester (S. 513) mit Chromschwefelsäure in Eisessig, neben Oxyhedragonsäure-methylester (?) (S. 694) (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 650; vgl. KITASATO, *Acta phytoch.* 7 [1933], 180; C. 1934 I, 2766). — Tafeln (aus Aceton + Methanol). F: 238—240° (J., G.), 237° (K.).  $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$  (Pyridin; c = 1) (J., G.). — Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Methanol ein Monoxim (J., G.). Bei  $\frac{1}{2}$ -stgd. Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig erhält man einen (von Hedragonsäure-methylester, E II 9, 448, verschiedenen) Methylester  $C_{30}H_{48}O_2$  (Prismen aus Methanol + Aceton; F: 192—194°;  $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$  in Pyridin), der sich bei längerem Kochen weiter umwandelt (J., G., *J. biol. Chem.* 69, 651).



Monoxim des Ketohedragonsäure-methylesters  $C_{30}H_{48}O_2N = C_{30}H_{48}O(N:OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 156—158° (Zers.) (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 650). [KOBEL]

g) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_4$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_4$ .

1. 2-Acetyl-naphthyl-(1)-glyoxylsäure, 2-Acetyl-naphthalin-oxalylsäure-(1)  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel IV. B. Beim Kochen von 3-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4) mit überschüssiger Natronlauge (FIESER, *Am. Soc.* 51, 950). — Tafeln (aus angesäuertem Wasser). F: 196° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei 60° Naphthalin-dicarbonssäure-(1.2). Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in siedendem Eisessig oder besser mit verd. Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 1.3-Dioxo-4.5-benzo-hydrinden. Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 175—180° 1-Phenylimino-naphthyl-2-acetyl-naphthalin.

Methylester  $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 181° (unkorr.) (FIESER, *Am. Soc.* 51, 951). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

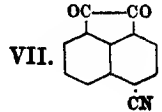
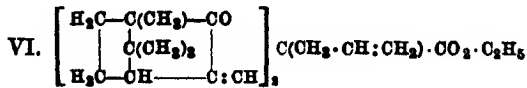
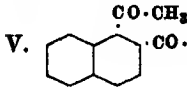
2. 1-Acetyl-naphthyl-(2)-glyoxylsäure, 1-Acetyl-naphthalin-oxalylsäure-(2)  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel V. B. Beim Kochen von 2-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4) mit Alkalien (FIESER, *Am. Soc.* 51, 1903). — Krystalle (aus angesäuertem Wasser). F: 181° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung Naphthalin-dicarbonssäure-(1.2), in essigsaurer Lösung 1.3-Dioxo-4.5-benzo-hydrinden.

Methylester  $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Ligroin). F: 112° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 1903). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin.



**2. Oxo-carbonsäuren**  $C_{27}H_{28}O_4$ .

$\alpha,\alpha$ -Bis-[d-campherylden-(3)-methyl]-allylessigsäure-äthylester, Di-methylenoampherallylessigsäure-äthylester  $C_{27}H_{28}O_4$ , Formel VI. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von 3-Chlormethylen-d-campher auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in siedendem Alkohol (RUPF, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1071). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

**b) Oxo-carbonsäuren**  $C_nH_{2n-20}O_4$ .**1. Oxo-carbonsäuren**  $C_{13}H_8O_4$ .

Acenaphthenchinon-carbonsäure-(5)-nitril, 5-Cyan-acenaphthenchinon  $C_{13}H_8O_4N$ , Formel VII. B. Bei der Oxydation von 5-Cyan-acenaphthen mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 265). — Nicht ganz rein erhalten. Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: ca. 270°.

**2. Oxo-carbonsäuren**  $C_{15}H_{10}O_4$ .

Benzil-carbonsäure-(2) und 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid  $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  und  $OC \langle \overset{O}{\underset{O}{C}} \rangle (OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (H 830; E I 400). B. Durch 16-stdg. Kochen von 2-Phenyl-inden mit Kaliumpermanganat-Lösung (MAYER, SIEGLITZ, LUDWIG, *B.* 54, 1400; vgl. v. BRAUN, MANZ, *B.* 62, 1060). Beim Aufbewahren einer alkal. Lösung von 2-Oxy-1.3-dioxo-2-phenyl-hydrinden an der Luft (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 303). — Schmelzpunkt von Benzil-carbonsäure-(2): 143,5° (SCHAUM, *A.* 462, 204). Relative Geschwindigkeit der Umwandlung von 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid in Benzil-carbonsäure-(2) und umgekehrt zwischen 35° und 80°:  $\frac{1}{2}H$ .

**3. Oxo-carbonsäuren**  $C_{16}H_{12}O_4$ .

1. Dibenzoylessigsäure  $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$ .

2-Nitro-dibenzoylessigsäure-äthylester, Benzoyl-[2-nitro-benzoyl]-essigsäure-äthylester  $C_{16}H_{12}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei abwechselndem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung und 2-Nitro-benzoylchlorid zu einer Lösung von Benzoylessigester in Benzol (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1614). — Prismen (aus Alkohol). F: 87,5—88°. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine bordeauxrote Färbung. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man 2-Nitro-dibenzoyl-methan.

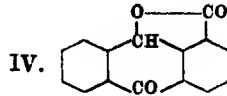
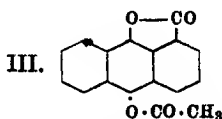
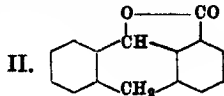
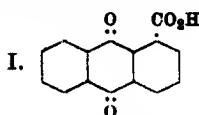
2-Nitro-dibenzoylacetonnitril  $C_{16}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus der Natriumverbindung des Benzoylacetonnitrils und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (GABRIEL, GERHARD, *B.* 54, 1613). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 123,5° bis 124°. Gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Oxy-2-phenyl-3-cyan-chinolin.

2. 4'-Methyl-benzil-carbonsäure-(2)  $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Brom-3-[ $\alpha$ -brom-4-methyl-benzyl]-phthalid (Syst. Nr. 2467; vgl. H 17, 369) durch Schmelzen, Lösen des entstandenen 3-[ $\alpha$ -Brom-4-methyl-benzyliden]-phthalids in Natrium-methylat-Lösung und Oxydation des erhaltenen 2-Oxy-1.3-dioxo-2-p-tolyl-hydrindens in alkal. Lösung an der Luft (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

**i) Oxo-carbonsäuren**  $C_nH_{2n-22}O_4$ .**1. Oxo-carbonsäuren**  $C_{15}H_8O_4$ .

1. Anthrachinon-carbonsäure-(1)  $C_{15}H_8O_4$ , Formel I auf S. 582 (H 834; E I 403). *Darst.* Man löst 50 g Benzanthron unter Erwärmen in 500 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure, gibt die Lösung unter Schütteln in 4 Liter heißes Wasser, setzt langsam 200 g Chromsäure zu und kocht 6 Stunden

(vgl. H 834); Ausbeute fast quantitativ (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1777; vgl. PERKIN, *Soc.* 117, 706). — Gibt mit  $Na_2S_2O_4$  in alkal. Lösung eine rote, in neutraler Lösung eine orange-gelbe, mit Zinkstaub in Eisessig eine orangefarbene Färbung; die Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in neutraler oder alkalischer Lösung ergibt Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (S. 711) (SCHOLL, BÖTTGER, HASS, *B.* 62, 623; vgl. SCH., HÄHLE, *B.* 56, 1067). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei Gegenwart von etwas Platinchlorwasserstoffsäure in siedendem Eisessig Anthron-(9)-carbonsäure-(4) (S. 536) und das Lacton der 9.10-Dihydro-anthranol-(9)-carbonsäure-(1) (Formel II; Syst. Nr. 2468) (BA., C., GR.; vgl. SCH., B., H., *B.* 62, 624 Anm. 22). Beim Kochen mit Zinkstaub und Acetanhydrid erhält man das Acetylderivat des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons (Formel III; Syst. Nr. 2516) (SCH., RENNER, *B.* 62, 1287). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in Wasser (SCH., DONAT, *B.* 62, 1299). — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (SCH., D.).



**Äthylester**  $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 835; E I 403). *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) durch 20-stdg. Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1298) oder durch Erwärmen des Silbersalzes mit Äthyljodid (SCH., D., *B.* 62, 1299). — *F.*: 168—169°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt mit  $Na_2S_2O_4$  und Ammoniak eine rote Lösung von anthrahydrochinon-1-carbonsäurem Ammonium.

**Phenylester**  $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch kurzes Kochen von Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid mit Phenol in Benzol (SCHOLL, RENNER, *B.* 62, 1286). — Krystalle (aus wäbr. Pyridin). *F.*: 213°. — Gibt mit Zinkstaub in siedendem Eisessig das Lacton der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel IV; Syst. Nr. 2484).

**Essigsäure-[anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid**  $C_{17}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch kurzes Kochen von Anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Acetanhydrid (SCHOLL, HASS, MEYER, *B.* 62, 113). — Hellgelbe Tafeln. *F.*: 188—190° (SCH., H., M.). — Disproportioniert sich beim Erhitzen über 220° im Stickstoffstrom oder beim Kochen mit Nitrobenzol in Anthrachinon-carbonsäure-(1)-anhydrid und Acetanhydrid (SCH., H., M.). Löst sich in heißem wäbrigem Ammoniak als Ammoniumsalz der Anthrachinon-carbonsäure-(1) (SCH., H., M.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig oder mit  $Na_2S_2O_4$  in heißer essigsaurer oder neutraler Lösung erhält man das Lacton der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel IV; Syst. Nr. 2484) (SCH., H., M.; SCH., RENNER, *B.* 62, 1285). — Färbt sich an der Luft und am Licht rötlich (SCH., H., M.). Die wäbr. Suspension gibt mit einigen Tropfen verd. Ammoniak und wenig  $Na_2S_2O_4$  eine olivbraune Färbung, die beim Schütteln mit Luft in Blau übergeht (SCH., H., M.).

**[Anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid**  $C_{20}H_{14}O_7 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CO]_2O$ . *B.* Aus Essigsäure-[anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid durch Erhitzen auf 220—230° im Stickstoffstrom oder durch Kochen mit Nitrobenzol (SCHOLL, HASS, MEYER, *B.* 62, 114). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol), Blättchen (aus wasserfreiem Pyridin). *F.*: 285—287°. Wird von heißem wäbrigem Ammoniak nur langsam gelöst. — Verhält sich gegen  $Na_2S_2O_4$  wie die vorangehende Verbindung.

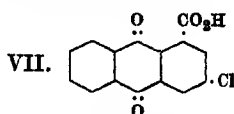
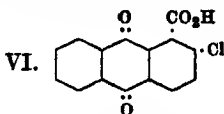
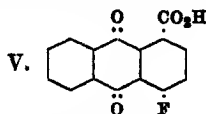
**Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid**  $C_{16}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot COCl$  (E I 403). *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol (SCHAARSCHMIDT, *B.* 48 [1915], 834) oder in Phosphoroxychlorid (SCHOLL, SHER, *B.* 55, 116) oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1299). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 203° bis 204° (unkorr.) (SCHOLL, S.).

**Anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid**  $C_{16}H_7O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (H 835). Löst sich in alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung unter Bildung von nicht näher beschriebenem Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-amid und wenig Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton mit roter Farbe, die beim Schütteln mit Luft erst in Olivgrün, dann in Blau übergeht (SCHOLL, RENNER, *B.* 62, 1286).

**Anthrachinon-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-anthrachinon**  $C_{15}H_5O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot CN$  (H 835; E I 403). *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid und Benzylcyanid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 484663; *Prdl.* 16, 1253). — *F.*: 245—247°.

**4-Fluor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_7O_3F$ , Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 4-Fluor-1-methyl-anthrachinon mit Salpetersäure im Rohr auf 195—200° (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1648). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Sintert bei 200—250° und setzt sich dann unter Bildung von 1-Fluor-anthrachinon (?).

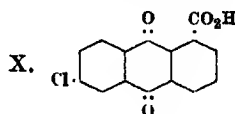
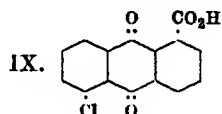
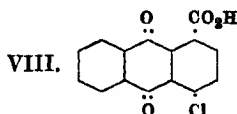
**2-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel VI. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) durch Einleiten von Chlor in die siedende wäßrige Lösung oder durch Erwärmen mit Natriumchlorat und verd. Salzsäure auf 80—90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495335; *Frdl.* 16, 1205, 1206). — Blättchen (aus Nitrobenzol). *F:* 176—177°.



**3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel VII. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-benzanthron (E II 7, 471) mit Chromsäure (SCHOLL, SEER, *B.* 55, 116). Durch Oxydation von 3-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(1) mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig (KEDMATSU, HIRANO, TANABE, *C.* 1929 II, 1537; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 4697). — *F:* 297° bis 299° (SCH., S.); zersetzt sich bei 286—287° unter Bildung von 2-Chlor-anthrachinon (K., H., T.).

**4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel VIII (H 835; E I 403). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon in Eisessig unter Luftzutritt (ECKERT, *B.* 58, 320; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442).

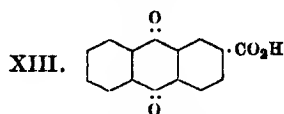
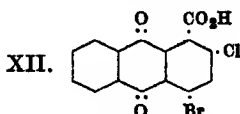
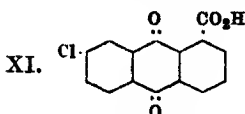
**5-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel IX. Diese Konstitution kommt der E I 404 als 5(oder 8)-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) beschriebenen Verbindung zu (CAHN, JONES, SIMONSEN, *Soc.* 1933, 446, 448). — *F:* ca. 306° (Zers.).



**6-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel X. *B.* Durch Oxydation von 6-Chlor-benzanthron mit Chromtrioxyd + verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHOLL, SEER, *B.* 55, 114). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). *F:* 295°. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Nitrobenzol. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. — Zersetzt sich bei 310—320° unter Bildung von 2-Chlor-anthrachinon.

**7-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_7O_4Cl$ , Formel XI. Diese Konstitution kommt der E I 404 als 2(oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) beschriebenen Verbindung zu (CAHN, JONES, SIMONSEN, *Soc.* 1933, 446, 449). — *F:* 262—264°.

**2-Chlor-4-brom-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{15}H_5O_4ClBr$ , Formel XII. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) mit Natriumchlorat in Salzsäure auf 80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495335; *Frdl.* 16, 1206). — Krystalle.



**2. Anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_8O_4$ , Formel XIII (H 835; E I 405). *B.* Neben anderen Produkten bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung einer Lösung von 2-Methyl-anthrachinon in Eisessig unter Luftzutritt (ECKERT, *B.* 58, 318; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442). Durch Einw. von Natriumcyanid oder Kaliumcyanid und Luft auf eine wäßr. Suspension von Anthrachinon-aldehyd-(2) bei Wasserbadtemperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 495100; *Frdl.* 16, 1206). — Darstellung durch Oxydation von 2-Methyl-anthrachinon mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung: WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 858; durch Oxydation von Anthron-(9)-carbonsäure-(2) mit Permanganat in alkal. Lösung (H 835): BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780. — LÄßt sich aus Salpetersäure (D: 1,45—1,48) umkrystallisieren (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 804). *F:* 291° (korr.) (CONANT, FISER, *Am. Soc.* 46, 1878). Normal-Redoxpotential in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: 0,208—0,213 Volt (C., F., *Am. Soc.* 46, 1879). — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in ein in Alkalien unlösliches Produkt über (WE., CA., *Am. Soc.* 51, 858).

**Methylester**  $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2$ . *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und Methanol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol + Äther bei Zimmertemperatur oder in Benzol bei Siedetemperatur (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805). Durch Einw. von Kalium-

cyanid und Luft auf eine methylalkoholische Suspension von Anthrachinon-aldehyd-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 495100; *Frdl.* 16, 1206). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* 46, 1878), 167—168° (R.), 170° (I. G. Farbenind.). Normal-Redoxpotential in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: 0,220—0,225 Volt (C., F.).

**Äthylester**  $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 836; E I 405). *B.* Entsteht analog dem Methylester aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805) und aus Anthrachinon-aldehyd-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 495100; *Frdl.* 16, 1206). — F: 147° bis 148° (R.), 147° (I. G. Farbenind.). Normal-Redoxpotential in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: 0,221—0,225 Volt (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* 46, 1879).

**Propylester**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid und Propylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol + Äther bei Zimmertemperatur oder in Benzol bei Siedetemperatur (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805). — Krystalle (aus Petroläther). F: 115—116°.

**Isopropylester**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 140—141° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Butylester**  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 122—123° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Isobutylester**  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 121—122° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Ester des 2-Methyl-butanols-(1)**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 99—100° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**tert.-Amylester (Ester des 2-Methyl-butanols-(2))**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Isoamyester**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 88—89° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**n-Hexylester**  $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 88—89° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**n-Heptylester**  $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 76—77° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**n-Octylester**  $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 86—87° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**dl-Octyl-(2)-ester (Ester des inakt. Methyl-n-hexyl-carbinols)**  $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 50—52° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**n-Decylester**  $C_{25}H_{28}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 91—92° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Allylester**  $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 159—160° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Cyclohexylester**  $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 117—118° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Geranylester**  $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 68—70° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805).

**Ester des Farnesols (vgl. E II 1, 512)**  $C_{30}H_{32}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt bei 37—43° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 805, 806).

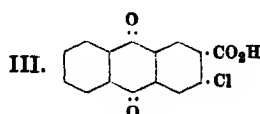
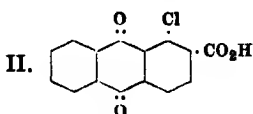
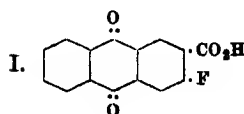
**Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid**  $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_5 \cdot COCl$  (H 836; E I 405). *B.* Beim Erwärmen von Anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxylchlorid (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 804). —  $Kp_{0,2}$ : ca. 210°. — Anwendung zum Nachweis von Alkoholen: R.

**3-Fluor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4F$ , Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 3-Fluor-2-methyl-anthrachinon mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 200—210° (HARN, REID, *Am. Soc.* 46, 1648). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 183—185°. — Zerfällt beim Erhitzen in 2-Fluor-anthrachinon und Kohlendioxyd.

**1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Cl$ , Formel II (E I 405). *B.* Durch Oxydation von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon mit Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung bei 110° (Scottish Dyes Ltd., D.R.P. 434731; *Frdl.* 15, 669). — Liefert beim Kochen mit Natriumhydrosulfid in Wasser 1-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). Liefert beim Kochen mit 4-Chlor-anilin und Borsäure in Trichlorbenzol 7-Chlor-3,4-phthalyl-acridon (Syst. Nr. 3237; vgl. E I 21, 446), beim Kochen mit  $\beta$ -Naphthylamin in Nitrobenzol oder in Gegenwart verschiedener Kondensationsmittel

in Chlorbenzol, Trichlorbenzol oder Naphthalin 5.6-Phthalyl-1.2-benzo-acridon (Syst. Nr. 3237; vgl. E I 21, 447) (I. G. Farbenind., D.R.P. 450921; *Frdl.* 16, 699); über die analoge Umsetzung mit 2-Amino-anthracen und 2.6-Diamino-anthracen vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 517846; *Frdl.* 16, 3031.

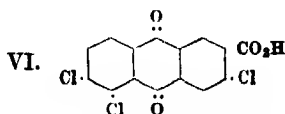
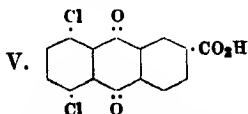
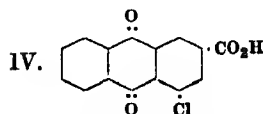
Chlorid  $C_{15}H_9O_4Cl_2 = C_9H_4(CO_2)_2C_6H_2Cl \cdot COCl$  (E I 406). *B.* Durch Erwärmen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 10 Tln. Thionylchlorid (ROLLETT, *M.* 46, 133). — *F:* 210°. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin und heißem Thionylchlorid, schwer in kaltem Benzol und Toluol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.



**3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Cl$ , Formel III (H 836; E I 406). *B.* Beim Erwärmen von 3'-Chlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4') mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frdl.* 19, 1918).

**4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Cl$ , Formel IV. *B.* Aus 4-Chlor-anthracinon-aldehyd-(2) durch Oxydation mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig (KEIMATSU, HIRANO, TANABE, *C.* 1929 II, 1537; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 4697). — Zersetzt sich bei 256—257° unter Bildung von 1-Chlor-anthrachinon.

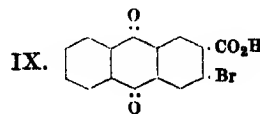
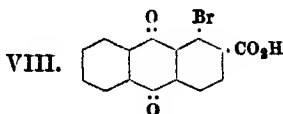
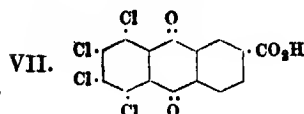
**5.8-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_7O_4Cl_2$ , Formel V. *B.* Durch Oxydation von 5.8-Dichlor-2-methyl-anthrachinon mit Chromschwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 102, 335). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 390°. Schwer löslich in Eisessig und Xylol.



**3.5.6-Trichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_5O_4Cl_3$ , Formel VI. *B.* Durch Oxydation von 3.5.6-Trichlor-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig (KEIMATSU, HIRANO, TANABE, *C.* 1929 II, 995; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 4214). — Schmilzt bei 305—306° unter Umwandlung in 1.2.7-Trichlor-anthrachinon.

**5.6.7.8-Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_3O_4Cl_4$ , Formel VII. *B.* Beim Eintragen von 6 Mol Brom in eine Lösung von 5.6.7.8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon in Nitrobenzol bei 150—160° und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Eisessig (RUGGLI, BRUNNER, *Helv.* 8, 162). Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4') mit rauchender Schwefelsäure auf 140° (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 102, 337). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol); Krystalle (aus Eisessig). *F:* 295—296° (E., E.), 304° (R., Br.). — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser (R., Br.).

**1-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Br$ , Formel VIII. *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-1-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2354) mit überschüssigem Brom in Natriumbromid-Lösung auf 50° (WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 859). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 267—268° (unkorr.).



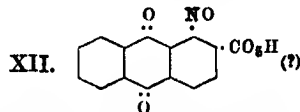
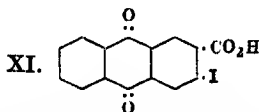
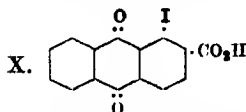
**3-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Br$ , Formel IX (vgl. auch den folgenden Artikel). *B.* Durch Erhitzen von 4' (oder 3')-Brom-benzophenon-dicarbonssäure-(2.3' oder 2.4') (S. 618) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf 125° (HELLER, MÜLLER-BARDORFF, *B.* 58, 498). Beim Erhitzen von Anhydro-3-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2354) mit überschüssigem Brom in Kaliumbromid-Lösung auf 50—60° (WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 861). — Fast farblose Nadeln (aus 70%igem Alkohol oder Eisessig). *F:* 284—285,5° (unkorr.) (WH., C.), 284° (H., M.-B.). Sublimierbar (H., M.-B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin (H., M.-B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkallauge auf dem Wasserbad und folgenden Sublimation des Reaktionsprodukts 2-Brom-anthrachinon (H., M.-B.). — Natriumsalz. Krystalle (H., M.-B.).

**x-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4Br = C_{14}H_8O_4Br \cdot CO_2H$  (von DE DIESBACH, STREBEL, *Helv.* 8, 562 ohne näheren Beweis als 3-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(2) bezeichnet). *B.* Aus 2,4'-Dimethyl-benzophenon durch Erhitzen mit Brom in Eisessig auf 170° bis 180°, Oxydation mit Permanganat in Sodalösung und kurzes Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° (DE D., *Str.*, *Helv.* 8, 562). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 310°. Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. — Gibt eine rote Hydrosulfidküpe. Reagiert nicht mit Anilin in Gegenwart von Kupfersalzen.

**1-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4I$ , Formel X (E I 406). *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-1-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2354) mit Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 70° (WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 858). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 266—268° (unkorr.). — Färbt sich beim Aufbewahren orange.

**Methylester**  $C_{16}H_{11}O_4I = C_6H_4(CO)_2C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Vermahlen von 1-Jod-anthrachinon-aldehyd-(2) mit Kaliumcyanid und Methanol an der Luft (I. G. Farbenind., D.R.P. 495100; *Frdl.* 16, 1207). — Hellbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 172—175°.

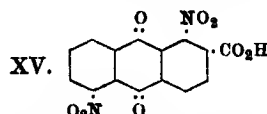
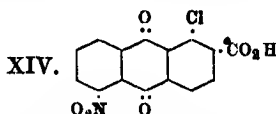
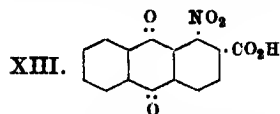
**3-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_4I$ , Formel XI. *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-3-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2354) mit Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 60° (WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 861). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 289—290° (unkorr.).



**1-Nitroso-anthrachinon-carbonsäure-(2) (?)**  $C_{15}H_9O_5N$ , Formel XII. *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (RUGELI, BRUNNER, *Helv.* 8, 159, 167). — Violetrote Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 228—230°. Leicht löslich in verd. Alkalilauge, verb. Sodalösung und Ammoniak mit violetter Farbe; wird durch Säuren unverändert gefällt. — Gibt kein Phenylhydrazon. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in eine additionelle Verbindung  $C_{15}H_9O_5N + C_4H_6O_3$  (gelbe Krystalle; löslich in Alkalien mit gelber Farbe) über und wird daraus beim Erhitzen auf ca. 200° oder beim Erwärmen mit Alkalien und Ansäuern zurückerhalten. — Färbt Wolle rot.

**1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_6N$ , Formel XIII (E I 406). Liefert bei 1-stdg. Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumstannit-Lösung 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2), bei 2-stdg. Kochen mit überschüssiger Kaliumstannit-Lösung 1-Amino-anthrachinon (EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* 7, 352). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 102, 333). — Anwendung des Natriumsalzes als Desensibilisator in der Photographie: I. G. Farbenind., D.R.P. 472095; C. 1929 II, 123. — Calciumsalz  $Ca(C_{15}H_8O_6N)_2$ . Rosa Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (EDER, W., B.).

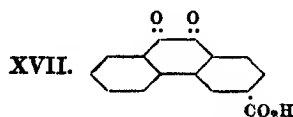
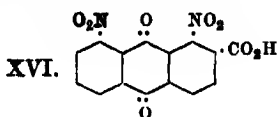
**1-Chlor-5-nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_6NCl$ , Formel XIV. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-diazoniumsulfat-(1) (Syst. Nr. 2201) mit salzsaurem Kupfer(I)-chlorid-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 456859; *Frdl.* 16, 1231). — Fahlgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 301°.



**1.5-Dinitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_8N_2$ , Formel XV. *B.* Bei 16-stdg. Kochen von 1.5-Dinitro-2-methyl-anthraquinon mit überschüssiger Chromsäure in 70%iger Salpetersäure (EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* 7, 354). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 337—339°. Löst sich in ca. 370 Tln. siedendem Eisessig; schwer löslich in Wasser und Aceton, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Ziemlich leicht löslich in heißen verdünnten Alkalien mit roter Farbe, schwer in überschüssigem Alkali. — Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit gelber Farbe; bei weiterem Erhitzen entsteht eine in Alkalien mit blauer Farbe lösliche Substanz. Das Silbersalz zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung; mit Sand vermischt liefert es bei langsamem Erhitzen auf 300—320° unter vermindertem Druck 1.5-Dinitro-anthrachinon. — Silbersalz  $AgC_{15}H_8O_8N_2$ . Rosa Pulver.

**1.8-Dinitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_8N_2$ , Formel XVI. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-2-methyl-anthraquinon (EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* 7, 356; E., MANOUKIAN, *Helv.* 9, 677) oder von 1.8-Dinitro-2-brommethyl-anthraquinon (E., M.) mit Chromsäure in 70%iger Salpetersäure. — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 291—292° (E., W., B.; E., M.).

Löst sich in 30 Th. siedendem Eisessig; ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als 1.5-Dinitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) (E., W., B.). — Läßt sich analog der vorangehenden Verbindung in 1.8-Dinitro-anthrachinon überführen (E., W., B.). — Silbersalz  $\text{AgC}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ . Krystalle (E., W., B.).



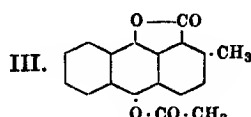
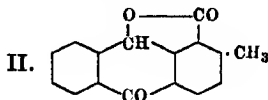
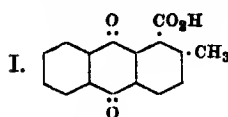
3. **Phenanthrenchinon-carbonsäure-(3)**  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4$ . Formel XVII (H 836). Normal-Redoxpotential in 0,2 n-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Lithiumchlorid bei 25°: 0,520 Volt (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3105).

Methylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Oxydation von Phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester mit Chromessigsäure bei 70° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3106). — Orange-gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212°. Normal-Redoxpotential in 0,2 n-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Lithiumchlorid bei 25°: 0,529 Volt (F., *Am. Soc.* 51, 3105).

Nitril, 3-Cyan-phenanthrenchinon  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{CN}$  (H 837). Normal-Redoxpotential in 0,2 n-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Lithiumchlorid bei 25°: 0,547 Volt (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3105).

## 2. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

1. **2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Formel I (E I 407). B. Durch kurzes Erhitzen von 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon mit ca. 72%iger Schwefelsäure auf 160—180°; Ausbeute nahezu quantitativ (SCHOLL, B. 61, 979). — F: 263—264° (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCH., RENNERT, B. 62, 1287). — Wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in neutraler Lösung unter Orangegebfärbung, in alkal. Lösung unter Rotfärbung zu 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (S. 712) reduziert (R., SCH., B. 62, 1289). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Ammoniak bei Siedetemperatur 2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1) (SCH., DONAT, B. 62, 1299). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und wenig Acetanhydrid das Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel II; Syst. Nr. 2484), beim Kochen mit Zinkstaub und Acetanhydrid das Acetylderivat dieses Lactons (Formel III; Syst. Nr. 2516) (SCH., R., B. 62, 1289, 1293). Läßt sich mit Alkohol und konz. Schwefelsäure nicht verestern (SCH., D., B. 62, 1300).



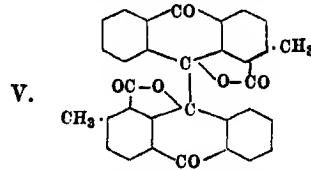
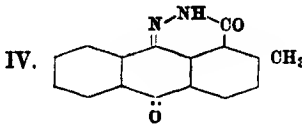
Methylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch kurzes Kochen von 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid (S. 588 mit Methanol (SCHOLL, RENNERT, B. 62, 1287). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 178—179°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Ist gegen verd. Natronlauge oder Ammoniak bei Zimmertemperatur sehr beständig. Gibt bei der Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Natronlauge 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (S. 712), mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und konz. Ammoniak oder mit Zinkstaub und etwas Ammoniak in siedendem Alkohol das Lacton dieser Verbindung (Formel II; Syst. Nr. 2484). Über photochemische Reduktion durch Methanol vgl. SCH., R.

Äthylester  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Analog dem Methylester (SCHOLL, RENNERT, B. 62, 1287). Entsteht ferner aus dem Silbersalz der 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) und Äthyljodid auf dem Wasserbad (SCH., DONAT, B. 62, 1300). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 144—145° (SCH., R.; SCH., D.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol (SCH., R.).

Phenylester  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch kurzes Kochen von 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid mit Phenol in Benzol (SCHOLL, RENNERT, B. 62, 1289). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—219°. Leicht löslich in Essigester und Pyridin, schwerer in Alkohol und Benzol. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren bald grün und gibt dann beim Verdünnen mit Wasser einen schmutzvioioletten Niederschlag. — Ist gegen wäbr. Alkalilauge und Ammoniak sehr widerstandsfähig. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig oder mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oder Zinkstaub in wäbrig-alkoholischem Ammoniak das Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel II; Syst. Nr. 2484). Bei kurzem Kochen mit Hydrazinhydrat in Benzol entsteht „2-Methyl-pyridazomanthron“ (Formel IV auf S. 588; Syst. Nr. 3599).

**2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-[4-brom-phenylester]**  $C_{22}H_{12}O_4Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$ . B. Analog dem Phenylester (SCHOLL, RENNERT, B. 62, 1289). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 220°. — Verhält sich gegen Reduktionsmittel wie der Phenylester.

**Essigsäure-[2-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid**  $C_{18}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Acetanhydrid (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 114). — Gelbe Krystalle (aus Acetanhydrid). Schmilzt von 173° an, erstarrt aber bei weiterem Erhitzen wieder unter Disproportionierung in Acetanhydrid und [2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid; diese Reaktion erfolgt auch beim Kochen mit Nitrobenzol (SCH., H., M.). Gibt mit Natriumamalgam in absol. Alkohol eine olivgrüne Lösung (SCH., H., M.). Liefert bei kurzem Kochen mit  $Na_2S_2O_4$  in Eisessig oder Natriumdicarbonat-Lösung das Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel II auf S. 587; Syst. Nr. 2484) (SCH., RENNERT, B. 62, 1290).



**[2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)]-anhydrid**  $C_{22}H_{12}O_7 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO]_2O$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Blaßgelbe Blätter (aus Pyridin). F: 268,5° (unter Dunkel-färbung) (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 115). — Färbt sich am Licht dunkelbraun. Gibt mit Natriumamalgam in absol. Alkohol eine olivgrüne Lösung.

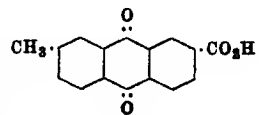
**2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid**  $C_{16}H_{10}O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$ . B. Durch Erwärmen von 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder mit Thionylchlorid (SCHOLL, B. 61, 980). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 190—192° (SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in verd. Ammoniak oder in konz. Natronlauge das Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel II auf S. 587; Syst. Nr. 2484) (SCH., RENNERT, B. 62, 1290). Gibt beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol und folgenden Kochen oder beim Schütteln mit Dimethylanilin in Benzol das Dilacton der 9.9'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dihydrodianthron-dicarbon-säure-(1.1') (Formel V; Syst. Nr. 2797). Gibt mit Benzol in Gegenwart von Eisenchlorid bei Siedetemperatur geringe Mengen 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon (E II 7, 843); als Hauptprodukt bildet sich das Lacton der 9-Oxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1)<sup>1)</sup>, das bei Anwendung von Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur fast ausschließlich erhalten wird (SCH., B. 61, 980; vgl. SCH., DEHNERT, WANKA, A. 493 [1932], 57, 73, 74).

**2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Ammoniak-Gas auf 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid in Benzol (SCHOLL, RENNERT, B. 62, 1291). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 255°, färbt sich bei ca. 260° dunkel und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. — Wird durch  $Na_2S_2O_4$  in heißem Eisessig zum Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) (Formel II auf S. 587; Syst. Nr. 2484) reduziert; Verhalten gegen  $Na_2S_2O_4$  in Natronlauge und in Ammoniak: SCH., R., B. 62, 1290.

**2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-nitrii, 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon**  $C_{16}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Kalium-kupfer (I)-cyanid-Lösung auf 2-Methyl-anthrachinon-diazoniumsulfat-(1), anfangs bei 40—50°, zuletzt bei Siedetemperatur (SCHOLL, B. 61, 979). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 268°. Bei Siedetemperatur leicht löslich in Chinclin, in ca. 6 Tln. Nitrobenzol, 10 Tln. Pyridin oder 50 Tln. Eisessig, schwer löslich in Benzol.

**2. 7-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{10}O_4$ ,

s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von LAVAUX, A. ch. [8] 21, 134 als 6 (oder 7)-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (H 837) beschriebenen Verbindung zu (MORGAN, COULSON, Soc. 1929, 2214). — F: 283° (korr.) (M., C.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig (M., C.). — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Ammoniak eine blutrote Küpe (M., C.). — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., C.).



<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist erst nach dem Literatur-Schluss-termin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] näher beschrieben und wird im Ergänzungswerk III abgehandelt.



3. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{11}O_4$ .

**[1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure, 2-Phenyl-indandion-(1.3)-essigsäure-(2)**  $C_{17}H_{11}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters mit Eisessig und verd. Schwefelsäure im Rohr auf  $150^\circ$  (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 190). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). *F*:  $214-215^\circ$ . — Gibt beim Erhitzen mit starker Kalilauge  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[2-carboxy-benzoyl]-propionsäure. —  $Ba(C_{17}H_{11}O_4)_2$ . Krystalle (aus Wasser).

**Methylester**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des 1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrindens und Bromessigsäure-methylester (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 188). — *F*:  $110-112^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 837). *B.* Wird in guter Ausbeute durch Einw. von Bromessigsäure-äthylester auf die Natriumverbindung des 1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrindens (vgl. H 837) erhalten (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 187). — *F*:  $105-106^\circ$  (R., GH.). — Gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure 3.3-Phthalyl-hydrindon-(1) (E II 7, 838) (R., *Bl.* [4] 87, 917). Geht beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in Wasserstoff-Atmosphäre in 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2)-äthylester (S. 320) über (R., GH.).

**Chlorid**  $C_{17}H_{11}O_2Cl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 190). — *F*:  $198-200^\circ$ .

**Amid**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* 60, 190). — Krystalle (aus Alkohol). *F*:  $255-256^\circ$ .

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{14}O_4$ .

1. **1.5-Diphenyl-penten-(4)-dion-(1.3)-carbonsäure-(2), Benzoyl-cinnamoyl-essigsäure,  $\alpha$ -Cinnamoyl-benzoylessigsäure**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

**Äthylester**  $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$  bzw. desmorphe Form. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid auf die Natriumverbindung des Benzoylessigsäure-äthylesters in Äther (BORSCHKE, PETER, *A.* 453, 156). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). *F*:  $67^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf  $130-135^\circ$   $\omega$ -Cinnamoyl-acetophenon. —  $Cu(C_{20}H_{17}O_4)_2$ . Grüne Nadeln (aus Essigester + Alkohol oder aus Benzol). *F*:  $202^\circ$ .

**Nitril,  $\omega$ -Cinnamoyl- $\omega$ -cyan-acetophenon**  $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmorphe Form. *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cinnamoyl-zimtsäure-nitril (s. u.) mit 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3427). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*:  $149^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung.

**$\beta$ -Imino- $\alpha$ -cinnamoyl- $\beta$ -phenyl-propionitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cinnamoyl-zimtsäure-nitril ( $\alpha$ -Cinnamoyl-benzoacetodinitril)**  $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(=NH) \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CN) : C(NH_2) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzoacetodinitril (S. 469) und Cinnamoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3426). — Nadeln (aus Alkohol). *F*:  $173^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Methanol, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge  $\omega$ -Cinnamoyl- $\omega$ -cyan-acetophenon (s. o.). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1.3-Diphenyl-5-styryl-4-cyan-pyrazol.

2.  **$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-propionsäure,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[indandion-(1.3)-yl-(2)]-propionsäure**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

*B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äthan-dicarbonensäure-(1.1) (S. 644) über den Schmelzpunkt (IONESCU, *Bulet. Cluj* 3, 37; *C.* 1927 I, 600; *Bl.* [4] 87, 914). Beim Erwärmen von 6-Oxo-4-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-5.6-dihydro-pyran (Syst. Nr. 2485) mit wäbr. Alkalilauge (L, *Bulet. Cluj* 3, 36; *C.* 1927 I, 600). — Krystallpulver. *F*:  $173-174^\circ$ . Die alkal. Lösungen sind orange. —  $Pb(C_{18}H_{12}O_4)_2$ .

**Äthylester, Benzalindandion-essigester**  $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (IONESCU, SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 122; *C.* 1927 I, 601). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F*:  $109^\circ$ . Die Lösungen in Alkalien sind orange.

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{16}O_4$ .

*β-p-Tolyl-β-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-propionsäure, β-p-Tolyl-β-[indandion-(1.3)-yl-(2)]-propionsäure*  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

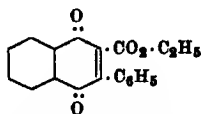
B. Beim Erhitzen von 2-p-Tolyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äthan-dicarbonensäure-(1.1) auf 180° (IONESCU, SECARANU, *Bulet. Cluj* 3, 125; C. 1927 I, 602). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 173°. Die Lösungen in Alkalilaugen sind orange. —  $Cu(C_{19}H_{16}O_4)_2$ . Smaragdgrün. — Bleisalz. Orangerot.

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{31}H_{20}O_4$ .

5-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-octen-(1)-dion-(3.7)-carbonsäure-(6)-äthylester, *β*-Phenyl-*α*-acetyl-*γ*-[2-chlor-cinnamoyl]-buttersäure-äthylester  $C_{31}H_{20}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2$ . B. Bei 48-stdg. Kochen von 2-Chlor-dibenzylidenacetone mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1928, 2868). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 2-Phenyl-4-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 548).

k) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_4$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{10}O_4$ .

3-Phenyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{19}H_{14}O_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) bei der Oxydation einer alkal. Lösung von 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2)-äthylester (S. 320) mit Luft (RADULESCU, GHEROGHI, B. 60, 188). — Gelbe Krystalle mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Alkalien im Luftstrom 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4). Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wieder zu 1.4-Dioxy-3-phenyl-naphthoesäure-(2)-äthylester reduziert.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{12}O_4$ .

1. 2-[2-Carboxy-*α*-phenyläthyliden]-indandion-(1.3)  $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2-[*β,β*-Dinitro-*α*-(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandion-(1.3) bzw. 2-[*β*-Nitro-*β*-isomnitro-*α*-(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandion-(1.3)  $C_{18}H_{10}O_6N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO_2H \\ CH(NO_2)_2 \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO_2H \\ C(NO_2)_2 \cdot NO \cdot OH \end{array}$ . B. Das Dikaliumsalz entsteht beim Behandeln von Dinitrobindon (E II 7, 840) mit 2 Mol alkoh. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (WISLICIENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 280). — Fast farblose Blättchen (aus Äther). F: 94°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Wärme. — Dikaliumsalz. Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Methanol, sehr schwer in Alkohol. LÄßt sich nicht umkrystallisieren.

Methylester  $C_{19}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ CH(NO_2)_2 \end{array}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus Dinitrobindon beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° oder auch bei der Einw. von überschüssiger Kaliummethylat-Lösung (WISLICIENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 283). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). Schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Aceton mit roter Farbe. —  $KC_{19}H_{11}O_6N_2 + 2CH_3 \cdot OH$ . Rote Krystalle (aus Methanol).

Äthylester  $C_{20}H_{14}O_6N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH(NO_2)_2 \end{array}$ . B. Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einw. von 1 Mol Kaliumäthylat-Lösung auf Dinitrobindon (WISLICIENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 282). — Farblose Krystalle (aus Aceton + Methanol). Schmilzt anfangs bei 132°, später bei 124°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Methanol und Äther, sehr leicht in Aceton. —  $KC_{20}H_{13}O_6N_2 + 2CH_3 \cdot OH$ . Tiefrote Krystalle (aus Methanol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

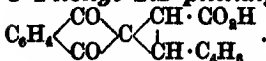
Amid  $C_{18}H_{11}O_7N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH(NO_2)_2 \end{array}$ . B. Das Ammoniumsalz bildet sich beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Dinitrobindon in Benzol (WISLICIENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 284). — Sehr unbeständig. —  $NH_4C_{18}H_{10}O_7N_2$ . Rote Blättchen (aus

Methanol). Zersetzt sich bei 183°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. Wird durch Spuren von Wasser zersetzt.

2-[ $\beta$ -Brom- $\beta$ -dinitro- $\alpha$ -(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandion-(1.3)  $C_{14}H_9O_5N_2Br =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C : C \begin{array}{l} \diagdown C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagup CBr(NO_2)_2 \end{array}$ . B. Durch Einw. von Brom auf das Dikaliumsalz des 2-[ $\beta$ -Dinitro- $\alpha$ -(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandions-(1.3) (S. 590) in eiskalter wäßriger Lösung (WISLICENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 281). — Gelbliche Würfel (aus Eisessig). Schmilzt und verpufft bei 117°.

Methylester  $C_{10}H_{11}O_5N_2Br = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C : C \begin{array}{l} \diagdown C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \diagup CBr(NO_2)_2 \end{array}$ . B. Bei der Einw. von Brom auf das Kaliumsalz des 2-[ $\beta$ -Dinitro- $\alpha$ -(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandion-(1.3)-methylesters (S. 590) in eiskalter wäßriger Lösung (WISLICENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 283). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

2. [ $\beta$ -Phenyl-2-carboxy-cyclopropan]-[1'3'-dioxo-hydrinden]-spiran-(1.2'), 3-Phenyl-1.1-phthalyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)  $C_{18}H_{14}O_4 =$



Äthylester, 2-Phenyl-3-carbäthoxy-cyclopropan-1.3-indandion-spiran  $C_{20}H_{14}O_4 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus 2-Benzyliden-indandion-(1.3) und Diazoessigester bei 110—115° (RADULESCU, *Bulet. Cluj* 3, 140; C. 1927 I, 1453). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184°. Unbeständig gegenüber Alkalien.

## 1) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{14}O_4$ .

2'-Benzoyl-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{21}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 6-Phenyl-1.2; 4.5-dibenzo-cycloheptadien-(1.4)-dion-(3.7) (E II 7, 769) oder von 6-Phenyl-1.2; 4.5-dibenzo-cycloheptadien-(1.4)-ol-(3)-on-(7) (E II 8, 254) mit Chromsäure in Eisessig (Cook, *Soc.* 1928, 62, 63). — Nadeln (aus Xylol). F: 228°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig ein gelbes Harz und in geringer Menge eine Säure  $C_{21}H_{16}O_3$  (gelbliche Nadeln aus Benzol; F: 213—214°). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° das Lacton des 10-Oxy-10-[2-carboxy-phenyl]-anthrons-(9) (Syst. Nr. 2488). Bei 1-stdg. Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad entsteht 3-Acetoxy-3-[2-benzoyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2540). Reagiert mit Hydroxylamin in alkal. Lösung.

Methylester  $C_{23}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 165° (Cook, *Soc.* 1928, 62).

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_4$ .

1.  $\alpha$ -Phenyl-2-benzoyl-benzoylessigsäure, 2-Benzoyl-desoxybenzoin-ms-carbonsäure  $C_{22}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4$ .

$\alpha$ -Phenyl-2-benzoyl-benzoylacetonitril, 2-Benzoyl-ms-cyan-desoxybenzoin  $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4$ . B. Beim Kochen von 2-Benzoyl-benzoessäure-äthylester mit Benzoylanilin und Kaliumäthylat-Lösung (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 436, 89, 95). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol), F: 214°; Krystallaggregate (aus Benzol), F: 188°; beide Formen lösen sich unverändert in 2n-Kalilauge und geben keine Eisenchloridreaktion. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Äther, Xylol und Eisessig. — Löst sich nicht verseifen. Reagiert nicht mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin und Anilin. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung bilden sich Krystalle einer Verbindung mit Chlorwasserstoff (?). — Kaliumsalz. Krystalle.

2. 2'-o-Toluyll-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{22}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Dilacton der  $\alpha$ , $\alpha$ -Dioxy-diphenylmethan-dicarbonensäure-(2.2') (Syst. Nr. 2768) durch Umsetzung mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol auf dem Wasserbad (WEISS, KRATZ, M. 50, 433). — Krystalle (aus Eisessig). F: 188—192°. Löst sich in Alkalien. — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man das Dilacton des 1.3-Dioxy-1.3-bis-[2-carboxy-phenyl]-phthalans (Syst. Nr. 2960). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Eisessig 2-Methyl-2'-[phthalidyl-(3)]-benzhydrol (Syst. Nr. 2518).

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{12}O_4$ .

1. 1.2.4-Triphenyl-butandion-(1.4)-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-propionsäure  $C_{23}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Nitril,  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -dibenzoyl- $\alpha$ -cyan-äthan  $C_{23}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Oxydation von höherschmelzendem  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-bntyrophenon mit siedender Chromessigsäure (KOHLEB, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1532). — Prismen (aus Methanol). F: 206°.

2.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[2-benzoyl-benzoyl]-propionsäure, Methyl-phenyl-[2-benzoyl-benzoyl]-essigsäure  $C_{23}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C_6H_5$ .

Nitril  $C_{23}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C_6H_5$ . B. Aus der Kaliumverbindung des  $\alpha$ -Phenyl-2-benzoyl-benzoylacetonitrils (S. 591) und Dimethylsulfat in Wasser (WISLIGENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* 486, 90). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

m) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-32}O_4$ .

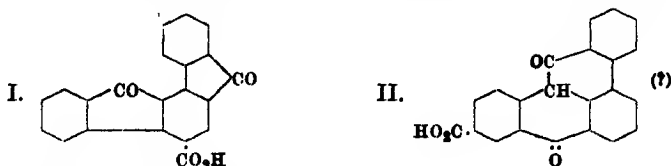
1. Oxo-carbonsäuren  $C_{21}H_{10}O_4$ .

9.3'-Dioxo-[indeno-1'2':1.2-fluoren]-carbonsäure-(4), 1.2(CO)-Benzoylen-fluoren-carbonsäure-(4), Diketo-ortho-trans-fluoracen-carbonsäure  $C_{21}H_{10}O_4$ , Formel I. B. Durch Erhitzen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RADULESCU, IONESCU, *Bulet. Cluj* 1, 626; *C.* 1924 I, 2250). — Gelbes amorphes Pulver. F: 320°. —  $KC_{21}H_9O_4$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Äthylester  $C_{23}H_{14}O_4 = C_{20}H_{10}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Indandion-(1.3) oder Bindon mit  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium-äthylat (RADULESCU, IONESCU, *Bulet. Cluj* 1, 625; *C.* 1924 I, 2250). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 206—207°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Ligroin und in Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Phenylhydrazon  $C_{23}H_{20}O_3N_2$ . F: 234°.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{12}O_4$ .

10. Bz 3-Dioxo-9. Bz 3-dihydro-Bz 1. Bz 2-benzo-benzanthren-carbonsäure-(6) (?), 4.10(CO)-Benzoylen-anthron-(9)-carbonsäure-(7) (?)  $C_{22}H_{12}O_4$ ,



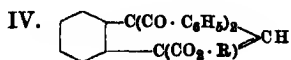
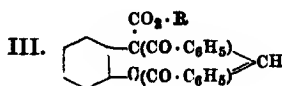
Formel II. Das Mol.-Gew. ist in Eisessig ebullioskopisch bestimmt. — B. Bei der Oxydation von Bz 3-Oxy-6-methyl-Bz 1. Bz 2-benzo-benzanthren bzw. 10-Oxy-5'-methyl-[benzo-1'2':3.4-benzanthren] (?) (E II 6, 720) mit Chromsäure in siedendem Eisessig (SCHAAERSCHMIDT, MAYER-BUGSTRÖM, SEYON, *B.* 53, 159). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 282° (unter beginnender Sublimation). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol. Die Lösungen in Schwefelsäure, Alkalien, Sodalösung und Ammoniak sind gelb. — Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak 1.9(CH<sub>2</sub>)-Benzylen-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(6) (?) (E II 9, 509).

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{16}O_4$ .

1.3(oder 3.3)-Dibenzoyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-methylester  $C_{24}H_{16}O_4$ , Formel III oder IV (R = CH<sub>3</sub>). B. Analog dem Äthylester (WISLIGENUS, MAUTHE, *A.* 486, 35). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 182°.

1.3(oder 3.3)-Dibenzoyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-äthylester  $C_{26}H_{20}O_4$ , Formel III oder IV (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Durch Umsetzung von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Kaliumäthylat-Lösung und Benzoylchlorid unter Kühlung mit Eis (WISLIGENUS, MAUTHE, *A.* 486, 34). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 166°. — Beständig gegen kalte alkoholische Kalilauge.

**1.3 (oder 3.3)-Bis-[3-nitro-benzoyl]-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-äthylester**  $C_{28}H_{18}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (entsprechend Formel III oder IV). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WISLIZENUS, MAUTHE, A. 436, 35). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + etwas Aceton). F: 164°.



### n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

**1.3.4.5.7-Pentaphenyl-heptandion-(1.7)-carbonsäure-(4)-nitril, 2.3.4-Triphenyl-1.5-dibenzoyl-3-cyan-pentan**  $C_{38}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Zur Konstitution vgl. ÜPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52 [1930], 1975. — *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf Benzalacetophenon und Benzylcyanid in konzentrierter methylalkoholischer Lösung (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1526). Beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril vom Schmelzpunkt 118° oder 109° mit alkoh. Kalilauge (K., A., *Am. Soc.* 46, 1527). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 264,5—265,5° (korr.) (U., M., P.), 257° (K., A.). Sehr schwer löslich in Alkohol (K., A.). [BARMANN]

## 3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

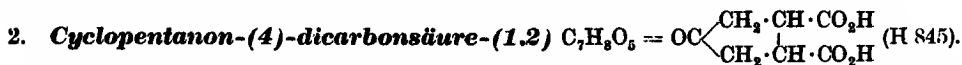
### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_5$ .



**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_5H_8O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 845). Das bei der Einw. von Natrium auf Butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester entstehende Produkt (H 845) ist ein Gemisch aus viel Cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester und wenig Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (RUZICKA, BORGES DE ALMEIDA, BRACK, *Helv.* 17 [1934], 184). —  $Kp_{0,1}$ : 115°; löslich in Sodalösung und in Natriumdicarbonat-Lösung; gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (R., B. DE A., BR., *Helv.* 17, 191).

Ein als Cyclopentanon-(3 oder 4)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.3)-diäthylester bezeichnetes Produkt ( $Kp_{18}$ : 160°;  $Kp_{10}$ : 150°) entsteht neben anderen Produkten bei der Kondensation von Itaconsäurediäthylester oder von Citraconsäurediäthylester mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, SHOPPER, THORPE, *Soc.* 1926, 1484).



*B.* Bei der Kondensation von  $\beta$ -Chlor-tricarbaldehydsäure-triäthylester, Aconitsäure-triäthylester oder Citronensäure-triäthylester mit Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol und Verseifung des neben 1-Cyan-butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester entstehenden Produkts mit Schwefelsäure (INGOLD, *Soc.* 119, 344, 347, 351, 353). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 189°.

**Semicarbazon**  $C_8H_{11}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C_5H_8(CO_2H)_2$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (Zers.) (INGOLD, *Soc.* 119, 350).

**Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = OC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  (H 845). Bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 160—162°;  $Kp_{13}$ : 155—158° (INGOLD, *Soc.* 119, 349, 353).



**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_5H_8O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Neben viel Cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (s. o.) bei der Einw. von Natrium auf Butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (RUZICKA, BORGES DE ALMEIDA, BRACK, *Helv.* 17 [1934], 190). —  $Kp_{0,1}$ : 115°. Löslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Ein ebenfalls als Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bezeichnetes Produkt entsteht neben anderen Produkten bei 36-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-glutarsäure-

diäthylester mit Natriumcyanessigester in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* 119, 497, 499). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Methanol und Alkohol bei 0°. Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine blaue Färbung. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanon-(3)-carbon-säure-(1). — Das Semicarbazon C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (Nadeln aus Alkohol) schmilzt bei 160°. Über einen Cyclopentanon-(3 oder 4)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.3)-diäthylester s. S. 593.

2. Oxo-carbonsäuren C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.

Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bzw. Cyclohexen-(1)-ol-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \right\rangle \text{CO}$  bzw.

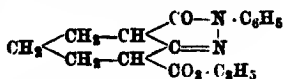
H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \right\rangle \text{C} \cdot \text{OH}$ . B. Beim Erwärmen von Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetraäthylester mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (USCHAKOW, *Ж.* 61, 797; *C.* 1931 II, 231).

a) Enolform. Kp<sub>12</sub>: 165—165,5°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1239. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4692. Gibt mit Eisenchlorid sofort eine violette Färbung. — Scheidet nach einiger Zeit Krystalle der Ketonform ab.

b) Ketonform. Krystalle. F: 87,5—88°. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol-Toluol erst nach einigen Minuten eine violette Färbung.

Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 230—240° Cyclohexanon. Gibt mit überschüssigem Brom in Äther bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter anfänglicher Kühlung 1.3-Dibrom-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (s. u.). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung nebenstehender Formel

(Syst. Nr. 3696). — Cu(C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Graugrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.



1.3-Dibrom-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \right\rangle \text{CO}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe dicke Flüssigkeit. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (USCHAKOW, *Ж.* 61, 801; *C.* 1931 II, 231). — Beim Erwärmen mit Zinkstaub in Toluol oder verd. Alkohol auf dem Wasserbad wird das Ausgangsmaterial regeneriert.

3. Oxo-carbonsäuren C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.

1. Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1), α-Oxo-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 < \end{matrix} \right\rangle$  B. Beim Kochen von Cyclopentan-

bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester (E II 9, 528) mit 64%iger Kalilauge (LANFAR, THORPE, *Soc.* 123, 1688). Aus 1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 330) oder aus cis- oder trans-2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (S. 330) durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (L., TH.). Beim Erhitzen von α,α-Dioxy-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) (s. u.) auf 90° (Goss, *Soc.* 1928, 1310). Neben α,α-Dioxy-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) bei der Oxydation von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 602) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (G.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder aus Ligroin). F: 112° (L., TH.; G.). — Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Eisessig 1-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-cyclopentan-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 3696) (L., TH.; G.). — Silbersalz Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (L., TH.).

Hydrat, α,α-Dioxy-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)·C(OH)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Oxydation von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1) (S. 449) oder von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 602) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (Goss, *Soc.* 1928, 1309). — Prismen (aus Chloroform). F: 98°. — Geht beim Erhitzen auf 90° allmählich in α-Oxo-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) (s. o.) über.

2. 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3) C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> =

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{matrix} \right\rangle$  bzw. desmotrope Formen (E I 412). B. Das Natriumsalz ent-

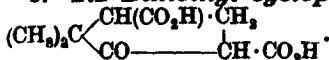
steht bei kurzer Behandlung von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 598) mit Natriumamalgam in Sodalösung bei 0° unter Durchleiten von Kohlendioxyd (FARBER, INGOLD, THORPE, *Soc.* 121, 151). — Geht bei der Einw. von Salzsäure (F., I., TH.) oder von

heißem Wasser (TOIVONEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1 [1922/23], Nr. 26, S. 31; *C. 1923 I, 1356*) in 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) über. Entfärbt Brom in Eisessig nur sehr langsam (T.).

Diäthylester  $C_{15}H_{30}O_5 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{matrix}$  bzw. desmorphe Formen

(E I 412). Neutralisiert in alkoh. Lösung ca. 0,5 Mol 0,1 n-Natronlauge (TOIVONEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1 [1922/23], Nr. 26, S. 29; *C. 1923 I, 1356*). Entfärbt in Flüssig-Lösung sofort ca. 0,6 Mol, nach längerer Zeit ca. 1 Mol Brom.

3. 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(2.4)  $C_9H_{12}O_5 =$



Diäthylester  $C_{15}H_{30}O_5 = (CH_3)_2C_5H_4O(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erwärmen von 4-Methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester mit Natrium in Benzol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (GIBSON, HARIHARAN, SIMONSEN, *Soc. 1927, 3012*). — Öl.  $K_p$ : 145°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Liefert beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2) (S. 424).

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_5$ .

1. 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-malonsäure-(1), 3-Oxo-1-methyl-cyclohexylmalonsäure  $C_{10}H_{14}O_5 = H_3C \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > C(CH_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2H)_2$ .

Monoamid, 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-malonamidsäure-(1)  $C_{10}H_{15}O_4N = C_6H_9O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2H) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Neben  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure- $\alpha$ -amid bei kurzem Kochen von 6-Oxo-4-methyl-2.4-trimethylen-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5) mit 10%iger Kalilauge (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3239*). — Prismen. F: 151° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit 15%iger Salzsäure wieder das Ausgangsmaterial. Liefert bei längerem Kochen mit Kalilauge  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure (E II 2, 691).

Mononitril, 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-cyanessigsäure-(1)  $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_9O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2H$ . B. Durch Kochen des Methyl- oder Äthylesters (s. u.) mit 10%iger Sodalösung (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3238*). — Prismen (aus Chloroform + Benzin). F: 106°. — Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure 6-Oxo-4-methyl-2.4-trimethylen-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5).

1-Methyl-cyclohexanon-(3)-cyanessigsäure-(1)-methylester  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_9O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Analog dem Äthylester (s. u.) (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3237*). — Viscose Flüssigkeit.  $K_p$ : 185°.

Semicarbazon  $C_{13}H_{19}O_2N_4 = H_2N \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : C_6H_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 183° (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3237*).

1-Methyl-cyclohexanon-(3)-cyanessigsäure-(1)-äthylester  $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_9O(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen eines Gemisches aus 1-Methyl-cyclohexanon-(1)-on-(3) und Natrium-cyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbad (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3237*). — Flüssigkeit.  $K_p$ : 197°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 6-Oxo-4-methyl-2.4-trimethylen-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5).

Semicarbazon  $C_{13}H_{20}O_2N_4 = H_2N \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : C_6H_9(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166° (FARMER, ROSS, *Soc. 1926, 3237*).

2. Cyclohexan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo-cyclohexandiesigsäure-(1.1)  $C_{10}H_{14}O_5 = H_3C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > C \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO}_2H \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \end{matrix}$ . B. Beim Kochen beider Formen der 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 330) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (LANFAR, THORPE, *Soc. 128, 2869*). Bei der Oxidation von 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) oder von 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (INGOLD, SKELEY, THORPE, *Soc. 128, 867*). — Krystalle (aus Äther + Petroläther), Prismen (aus Chloroform). F: 130° (L., TH.), 131° (I., S., TH.). — Geht beim Kochen mit konz. Kalilauge in das Kaliumsalz der höherschmelzenden 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 330) über (L., TH.). Liefert beim Reduzieren mit viel Natriumamalgam in Wasser und Ansäuern des Reaktionsgemisches  $\beta$ , $\beta$ -Pentamethylen-butylolacton- $\gamma$ -carbonsäure (Syst. Nr. 2619) (I., S., TH.). Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin in wenig Alkohol oder in Eisessig zu 1-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-cyclohexan-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 3696) (I., S., TH.; L., TH.).

3. 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-essigsäure-(1)  $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C(CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Monoäthylester  $C_{12}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C_2H_5 \cdot O(CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_2H_5 \cdot O(CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben dem Diäthylester und 1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octandion-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester (?) (S. 562) beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure-triäthylester mit Natrium in Benzol oder Toluol (FARMER, ROSS, *Soc.* 127, 2366). — Krystalle (aus Ligroin). F: 91°. Gibt mit Eisenchlorid eine Farbreaktion. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxymethyl-pimelinsäure.

Diäthylester  $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_9 \cdot O(CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. beim Monoäthylester. Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Kondensation von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Natriummalonester in Alkohol (FARMER, ROSS, *Soc.* 127, 2363, 2364). — Öl.  $Kp_{15}$ : 182°. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Äthan- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trissäure (E II 2, 687) und Oxalsäure. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure, zuerst in Gegenwart von Alkohol, 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(1).

4. Cyclopentanon-(5)-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2), Tetrahydroanemonsäure  $C_{10}H_{14}O_6 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 12, 34; C. 1922 III, 712. — B. Durch Hydrierung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Anemonsäure (S. 601) oder von Anhydroanemonsäure (S. 599) bei Gegenwart von Platin in Alkohol bzw. Eisessig (A., *Ar.* 258 [1915], 599; A., F.). — Prismen (aus Essigester). F: 135° (A., F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Essigester (A., F.). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit Benzaldehyd in alkal. Lösung Benzyliden-tetrahydroanemonsäure (S. 615) (A., F.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 185° (A., F.).

Semicarbazon  $C_{11}H_{17}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Wasser). F: 210° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 30, 34).

## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ .

1. Cycloheptan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1),  $\alpha$ -Oxo-cycloheptandiessigsäure-(1.1)  $C_{11}H_{16}O_6 = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

Hydrat,  $\alpha,\alpha$ -Dioxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)  $C_{11}H_{16}O_8 = C_7H_{13}(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Cycloheptan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester mit 64%iger Kalilauge (BAKER, *Soc.* 127, 1681). Beim Kochen von 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbonensäure-(2.3) (S. 331) mit Bromwasserstoffsäure (B.). — Flüssig. — Silbersalz  $Ag_2C_{11}H_{16}O_6$ . Ziemlich schwer löslich.

Semicarbazon  $C_{11}H_{18}O_6N_2 = C_7H_{13}(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Dinatriumsalz bildet sich bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid auf eine wäbr. Lösung von  $\alpha,\alpha$ -Dioxy-cycloheptan-diessigsäure-(1.1) in Gegenwart von Natriumacetat (BAKER, *Soc.* 127, 1681). — Mononatriumsalz  $NaC_{11}H_{16}O_6N_2$ . Krystallines Pulver (aus Methanol + Essigester). Zersetzt sich bei 235°. — Dinatriumsalz  $Na_2C_{11}H_{14}O_6N_2$ . Krystallines Pulver (aus Methanol + Essigester). Zersetzt sich bei 240°.

2.  $\alpha$ -[2-Oxo-cyclohexyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{16}O_6 =$

$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2-Oxo-hexahydro-cumaran-[ $\beta$ -propionsäure]-(3) (Syst. Nr. 2619) mit Brom in alkal. Magnesiumsulfat-Lösung unterhalb 10° (KENDALL, OSTERBERG, MACKENZIE, *Am. Soc.* 48, 1390). — Krystalle (aus Wasser). F: 131° (K., O., MCK., *Am. Soc.* 48, 1391). — Geht beim Erhitzen auf 200° unter vermindertem Druck in 2-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaran-[ $\beta$ -propionsäure]-(3) (Syst. Nr. 2619) über (K., O., MCK., *Am. Soc.* 48, 1391). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 100° 4.5.6.7-Tetrahydro-oxindol-[ $\beta$ -propionsäure]-(3) (Syst. Nr. 3366) (K., O., MCK., *Am. Soc.* 48, 1392). Gibt bei der Alkalischemelze  $\alpha$ -[4<sup>1</sup>-1-Cyclohexadienyl]-glutarsäure(?) (E II 9, 578) (K., O., *Am. Soc.* 49, 2058). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 146° (K., O., MCK., *Am. Soc.* 48, 1391).

Diäthylester  $C_{13}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (KENDALL, OSTERBERG, MACKENZIE, *Am. Soc.* 48, 1391). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 110°.



3. **2-Methyl-2-[2-oxo-cyclopentyl]-propan-dicarbonssäure-(1.1)**  $C_{11}H_{18}O_6 =$   

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2.$$

Äthylester-nitril,  $\beta$ -[2-Oxo-cyclopentyl]- $\alpha$ -cyan-isovaleriansäure-äthylester  $C_{13}H_{18}O_5N =$   
 $C_2H_5O \cdot C(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 1-Isopropyliden-cyclopentanon-(2)  
 mit Natriumcyanessigester in Benzol (KON, NUTLAND, Soc. 1926, 3108). —  $K_{P_{20}}: 135^\circ$ . —  
 Liefert bei der Hydrolyse mit Barytwasser  $\beta$ -[2-Oxo-cyclopentyl]-isovaleriansäure (S. 429).

4. **1-Acetonyl-cyclopentan-malonsäure-(1), 1-Acetonyl-cyclopentyl-**  
**malonsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 =$   

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}.$$
 B. Durch Erhitzen von 2-Oxy-

2-methyl-5-cyan-4.4-tetramethylen-piperidon-(6) mit 20%iger Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA,  
 Soc. 1929, 719). — Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F:  $106^\circ$ ; zersetzt sich bei ca.  $130^\circ$ . —  
 Liefert beim Erhitzen auf  $140$ – $150^\circ$  1-Acetonyl-cyclopentan-  
 essigsäure-(1) und das Dilacton der nebenstehenden Formel 
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
  
 (Syst. Nr. 2761); dieses entsteht auch bei der Einw. von konz. Salzsäure oder wasserentziehenden Mitteln.

Semicarbazon  $C_{12}H_{19}O_5N_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Krystalle  
 (aus Methanol). F:  $177^\circ$  (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 719).

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_6 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_2H_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure durch  
 Einw. von alkoh. Salzsäure (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 719). —  $K_{P_{13}}: 179^\circ$ .  $D_4^{20}: 1,0767$ .  
 $n_D^{20}: 1,4632$ .

Semicarbazon des Diäthylesters  $C_{16}H_{27}O_5N_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5 \cdot$   
 $\text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Essigester und Petroläther). F:  $109^\circ$  (QUDRAT-I-KHUDA, Soc.  
 1929, 719).

5. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-oxalylsäure-(3),  $\alpha$ -Oxo-**  
**homocampfersäure,  $\alpha$ -Keto-homocampfersäure**  $C_{11}H_{18}O_6 =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$
 B. Aus der Verbindung 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{array} \end{array}$$
  
 nebenstehender Formel (Syst. Nr. 4329) oder ihrem Methylester  
 beim Kochen mit 50%iger Kalilauge (CHORLEY, LAPWORTH,  
 Soc. 117, 739). — Sehr hygrokopische Nadeln (aus Ameisensäure durch Fällen mit konz.  
 Salzsäure). F:  $135$ – $139^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester,  
 schwer in Benzol und Wasser, sehr schwer in Petroläther. Gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid  
 eine blaue Färbung, die in der Hitze rasch, in der Kälte langsam verschwindet. — Liefert beim  
 Erhitzen auf  $170^\circ$  Campfersäureanhydrid (Syst. Nr. 2476). Reduziert siedende verdünnte  
 Kupfersulfat-Lösung. Wird in warmer wäbriger Lösung durch Blei- und Mangandioxyd unter  
 Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei  $184^\circ$  (Zers.). —  
 Das Silbersalz und das Bleisalz sind schwer löslich in Wasser.

Oxim,  $\alpha$ -Isonitroso-homocampfersäure  $C_{11}H_{17}O_6N = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot C_6H_5(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .  
 Öl (CHORLEY, LAPWORTH, Soc. 117, 740). Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen  
 unter vermindertem Druck [d-Campfersäure]- $\alpha$ -nitril (E II 9, 536). Gibt mit Bromwasser,  
 Pyridin und Wasserstoffperoxyd eine in Äther lösliche, nicht näher untersuchte blaue  
 Verbindung.

6. **Oxo-carbonsäuren**  $C_{12}H_{18}O_6$ .

**1-Acetonyl-cyclohexan-malonsäure-(1), 1-Acetonyl-cyclohexylmalon-**  
**säure**  $C_{12}H_{18}O_6 =$   

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}.$$
 B. Durch Erhitzen von 2-Oxy-2-methyl-

5-cyan-4.4-pentamethylen-piperidon-(6) mit 20%iger Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 716).  
 — F:  $116^\circ$ ; zersetzt sich bei ca.  $118^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Benzol. — Gibt beim Erhitzen  
 auf  $130$ – $140^\circ$  1-Acetonyl-cyclohexan-essigsäure-(1) und  
 das Dilacton nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2761);  
 dieses entsteht auch beim Behandeln mit konz. Salz-  
 säure oder wasserentziehenden Mitteln oder beim  
 Kochen mit Benzol. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

Semicarbazon  $C_{12}H_{21}O_5N_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot (\text{O} \cdot \text{NH}_2)) \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_{10} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Krystalle  
 (aus Methanol). F:  $183^\circ$  (Zers.) (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 717).

Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_6 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_2H_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen des  
 Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid in Alkohol (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 717). —  $K_{P_{14}}:$   
 $192^\circ$ .  $D_4^{20}: 1,0681$ .  $n_D^{20}: 1,4698$ .

Semicarbazon des Diäthylesters C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C(N·NH·CO·NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 104° (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. 1929, 717).

**b) Oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>O<sub>5</sub>.**

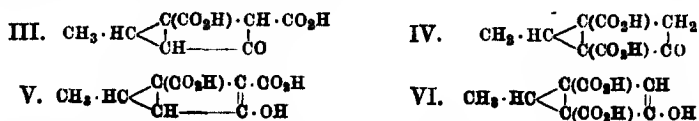
**1. Oxo-carbonsäuren C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.**

1. [3-Oxo-2-carboxy-cyclopentyliden]-essigsäure bzw. [3-Oxy-2-carboxy-Δ<sup>1</sup>-cyclopentenyliden]-essigsäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel I bzw. II (R = H).



[3-Oxo-2-carbäthoxy-cyclopentyliden]-essigsäure-äthylester bzw. [3-Oxy-2-carbäthoxy-Δ<sup>1</sup>-cyclopentenyliden]-essigsäure-äthylester C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Formel I bzw. II (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Beim Lösen von Succinyldiessigsäure-diäthylester (E II 3, 503) in 10%iger Natronlauge (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, A. 422, 13). — Prismen (aus Petroläther). F: 59,5—60°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Äther und Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — NaC<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Prismen. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol sowie in Natronlauge.

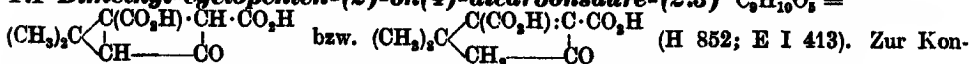
2. 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.4) bzw. 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-ol-(3)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.4) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel III oder IV bzw. V oder VI.



Monomethylester C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O(CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Einw. von Säure auf das Dikaliumsalz des 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-ol-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-dimethylesters (S. 654) (GOSS, INGOLD, Soc. 1928, 1273). — Viscose Flüssigkeit. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 5(oder 1)-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1 oder 5) (S. 434).

**2. Oxo-carbonsäuren C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.**

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopentan-(2)-on(4)-dicarbonsäure-(2.3) C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> =



E I 413, Z. 21 v. unten nach „25%iger Schwefelsäure“ füge ein „und Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilauge“.

Liefert beim Erhitzen mit Naphthalin auf 200—210° 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (F., I., TH., Soc. 121, 145). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung oder mit kalter alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung di-trans-Caronsäure (E II 9, 520) (F., I., Soc. 117, 1372). Gibt bei kurzem Schütteln mit Natriumamalgam in Sodälösung bei 0° unter Durchleiten von Kohlendioxyd das Natriumsalz der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 594); bei längerer Einw. von überschüssigem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur entsteht 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 328) (F., I., TH., Soc. 121, 151, 152). Beim Behandeln mit Chlor in Chloroform entsteht je nach den Bedingungen 2-Chlor-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) oder 2.2.4-Trichlor-5.5-dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1).

**3. Oxo-carbonsäuren C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.**

1. 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3) C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>·C  $\begin{array}{l} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CO} \end{array}$  ·CH·CO<sub>2</sub>H oder CH<sub>3</sub>·C  $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ | \quad \quad | \\ \text{CH} \quad \quad \text{CO} \end{array}$  ·CH·CO<sub>2</sub>H.

Niedrigerschmelzender 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-i-menthylester C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei der Einw. von Chlorwasser-

stoff in Äther auf niedrigeren schmelzenden 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-1-menthylester<sup>1)</sup> (S. 745) (RUFF, BECHERER, *Helv.* 7, 678). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137—138°. [ $\alpha_D^{25}$ : -50,3° (Benzol;  $p = 10$ ). Rotationsdispersion: R., B.

Semicarbazon  $C_{21}H_{51}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ . F: 104—105° (RUFF, BECHERER, *Helv.* 7, 679). Wird beim Pulverisieren elektrisch.

Höher schmelzender 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-1-menthylester  $C_{20}H_{48}O_5 = (CH_3)_2C_6H_4O(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ . B. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther auf höher schmelzenden 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-1-menthylester<sup>1)</sup> (S. 745) (RUFF, BECHERER, *Helv.* 7, 678). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—186°. [ $\alpha_D^{25}$ : -27,9° (Benzol;  $p = 10$ ). Rotationsdispersion: R., B.

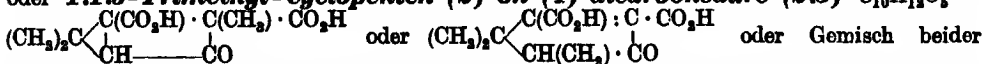
Semicarbazon  $C_{21}H_{51}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 179—180° (RUFF, BECHERER, *Helv.* 7, 678).

## 2. Cyclopenten-(1)-on-(5)-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2), Anhydronemonolsäure $C_{15}H_{14}O_5 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Durch Aufbewahren von

Anemonolsäure (E II 3, 506) mit alkoh. Kalilauge (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 29; C. 1922 III, 712). — Prismen (aus Äther). F: 129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Die Lösung in Aceton entfärbt Permanganat sofort. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in essigsaurer Lösung Tetrahydroanemononsäure (S. 596). Gibt beim Aufbewahren mit Anisaldehyd in alkal. Lösung Anisyliden-anhydronemononsäure.

Semicarbazon  $C_{21}H_{16}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_7H_4(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Wasser). F: 220° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 29; C. 1922 III, 715).

## 3. 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) oder 1.1.5-Trimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) $C_{10}H_{14}O_5 =$



(H 853). Zur Konstitution vgl. die Literaturangaben bei 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (S. 656). — Entfärbt Brom nicht, sodaalkalische Permanganat-Lösung ziemlich langsam (TORVONEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1 [1922/23], Nr. 26, S. 27; C. 1923 I, 1356). Gibt mit Eisenchlorid in wäbr. Lösung eine vorübergehende braune Färbung (T., *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1, Nr. 26, S. 28).

## 4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_5$ .

### $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetyl-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{22}O_5 =$

$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2$ . B. Durch Einw. von fein verteiltem Natrium auf  $\Delta^1$ -Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester in Benzol bei Gegenwart von wenig Alkohol und Erhitzen der erhaltenen Natriumverbindung mit Acetylchlorid (JUPP, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1641). — Kp<sub>10</sub>: 181°. — Wird beim Erhitzen mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung in  $\Delta^1$ -Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester und Essigester gespalten.

Semicarbazon  $C_{16}H_{25}O_5N_3 = C_6H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CH_2$ . F: 178° (JUPP, KON, LOCKTON, *Soc.* 1928, 1641).

## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_5$ .

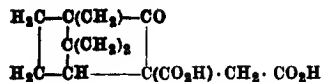
### 1. 2'-Oxo-dicyclopentyl-malonsäure-(1) $C_{11}H_{16}O_5 =$

$$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup HC \cdot CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$$

Äthylester-nitril, 2'-Oxo-dicyclopentyl-cyanessigsäure-(1)-äthylester  $C_{16}H_{21}O_5N = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \cdot HC \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) mit Natriumcyanessigester in Benzol, neben anderen Produkten (KON, NUTLAND, *Soc.* 1926, 3107). — Kp<sub>20</sub>: 164—165°. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser und Zersetzen des entstandenen Bariumsalses mit eiskalter Salzsäure 2'-Oxo-dicyclopentyl-essigsäure-(1).

<sup>1)</sup> Konstitution des Ausgangsmaterials nach RUFF, Privatmitteilung.

2. 1.7.7 - *Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - hepta - non - (2) - carbonsäure - (3) - essigsäure - (3), d - Campher - carbonsäure - (3) - essigsäure - (3)*  $C_{18}H_{18}O_5$ , s. nebenstehende Formel.



**d-Campher-[carbonsäure-(3)-methylester]-essigsäure-(3)**  $C_{14}H_{20}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$  <sup>1)</sup>. *B.* Aus dem Dimethylester durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge oder mit überschüssiger siedender konzentrierter Salzsäure (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1195; P., *A. ch.* [9] 20, 360; vgl. H., *C. r.* 141 [1905], 14). — Krystalle (aus Äther bzw. Äther + Ligroin). F: 177—178° (H., P.; P.).  $[\alpha]_D^{25} + 70,7^\circ$  (in Alkohol) (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin; sehr leicht löslich in Soda-lösung und Natriumdicarbonat-Lösung (P.). — Bariumsals  $Ba(C_{14}H_{18}O_5)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (P.).

**d-Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester**  $C_{16}H_{22}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$  (H 855). Enthält vielleicht geringe Mengen der Verbindung

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$  (PALFRAY, *A. ch.* [9] 20, 372, 383). — *B.* Durch Behandlung von d-Camphocarbonsäuremethylester (S. 444) mit Natriumamid in Benzol und Kochen der Natrium-Verbindung mit Jodessigsäuremethylester in Benzol oder mit Bromessigsäuremethylester in Xylol (vgl. H 856) (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1193; P., *A. ch.* [9] 20, 349). —  $K_{P_{12}}$ : 207° (korr.).  $D_4^{25}$ : 1,1425.  $n_D^{25}$ : 1,4809;  $n_D^{35}$ : 1,4835;  $n_D^{45}$ : 1,4944. — Beim Erhitzen mit Natrium in Alkohol auf 140° erhält man 3- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-camphanol-(2) (F II 6, 760), Borneol und andere Produkte (P., *A. ch.* [9] 20, 370). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure d-Campher-[carbonsäure-(3)-methylester]-essigsäure-(3) (s. o.); mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr bei 180—190° entsteht [d-Campher]-essigsäure-(3) (S. 446) (H., P.; P., *A. ch.* [9] 20, 360, 362).

**d-Campher-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)**  $C_{16}H_{22}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ . *B.* Beim Behandeln des Diäthylesters mit alkoh. Alkali, mit konz. Salzsäure oder mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Wasser oder Alkohol auf dem Wasserbad (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1194; P., *A. ch.* [9] 20, 365, 366). — Krystalle. F: 117—118°.  $[\alpha]_D^{25} + 66,2^\circ$  (Alkohol;  $c = 2,5$ ). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Bariumsals  $Ba(C_{16}H_{21}O_5)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

**d-Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-diäthylester**  $C_{18}H_{26}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . Enthält vielleicht geringe Mengen der Verbindung

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  (PALFRAY, *A. ch.* [9] 20, 383). — *B.* Analog dem Dimethylester (HALLER, P., *C. r.* 176, 1194; P., *A. ch.* [9] 20, 351). —  $K_{P_5}$ : 179,5° (korr.);  $K_{P_{12}}$ : 199—200°.  $D_4^{25}$ : 1,0964.  $n_D^{25}$ : 1,4735;  $n_D^{35}$ : 1,4759;  $n_D^{45}$ : 1,4871.  $[\alpha]_D^{25} + 59,7^\circ$  (Alkohol;  $c = 12$ ). — Verseifung zum Monoäthylester s. im vorangehenden Artikel.

**d-Campher-[carbonsäure-(3)-methylester]-[essigsäure-(3)-phenylester]**  $C_{30}H_{24}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$ . *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Jodessigsäurephenylester auf d-Camphocarbonsäuremethylester (S. 444) in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1195; P., *A. ch.* [9] 20, 352). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83—83,5°.  $K_{P_{12}}$ : 239° (korr.).  $[\alpha]_D^{25} + 41,6^\circ$  (Alkohol;  $c = 3$ ). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad d-Campher-[carbonsäure-(3)-methylester]-essigsäure-(3) (H., P.; P., *A. ch.* [9] 20, 368).

**d-Campher-[carbonsäure-(3)-benzylester]-essigsäure-(3)**  $C_{30}H_{24}O_5 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ . *B.* Aus d-Campher-[carbonsäure-(3)-benzylester]-[essigsäure-(3)-methylester] durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1195; P., *A. ch.* [9] 20, 369). — Viscoses Öl.

<sup>1)</sup> Ist H 650 als Campheryl-(3)-essigsäure beschrieben; zur Konstitution vgl. HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1195; P., *A. ch.* [9] 20, 359.

bis 1333)

**d-Campher-[carbonsäure-(3)-benzylester]-[essigsäure-(3)-methylester]  $C_{21}H_{36}O_6 =$**

$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot CH : CH \cdot CO_2H \\ CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} \cdot B.$  Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Bromessigsäuremethylester auf d-Camphocarbonsäure-benzylester in Xylol, zuletzt bei Siedetemperatur (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 176, 1195; P., *A. ch.* [9] 20, 358). — Gelbliche viscoese Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 272° (korr.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +46,2° (Alkohol; c = 9). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge d-Campher-[carbonsäure-(3)-benzylester]-essigsäure-(3) (H., P.; P., *A. ch.* [9] 20, 369).

**c) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_5$ .**

**1. Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_{10}O_5$ .**

**Cyclopenten-(1)-on-(5)-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -acrylsäure]-(2), Anemonsäure  $C_{10}H_{10}O_5 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C \cdot CH : CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ .** Zur Konstitution vgl. ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 11; C. 1922 III, 712.

a) **Niedrigerschmelzende Form,  $\alpha$ -Anemonsäure  $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4O \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** B. Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Anemonin (Syst. Nr. 2763) mit Natriumäthylat-Lösung (ASAHINA, *Ar.* 253 [1915], 597; A., FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 33; C. 1922 III, 715). Reinigung über das Bleisalz (A., *Ar.* 253, 598). — Nadeln (aus Äther oder Essigester). F: 120° (A.; A., F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther (A., *Ar.* 253, 598). — Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in  $\beta$ -Anemonsäure über (A.; A., F.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydroanemonsäure (S. 596) (A.; A., F.). — Das braune Phenylhydrazon schmilzt bei 235° (Zers.) (A.). — Natriumsalz  $Na_2C_{10}H_8O_5$ . Hygroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (A.). — Kaliumsalz  $K_2C_{10}H_8O_5$ . Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (A.). — Bleisalz  $PbC_{10}H_8O_5$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (A.).

**Oxim  $C_{10}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(:N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** Krystalle (aus Wasser). F: 189° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 34).

**Semicarbazon  $C_{11}H_{13}O_5N_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** Enthält  $\frac{1}{2} H_2O$ . F: 220° (ASAHINA, *Ar.* 253 [1915], 598).

b) **Höherschmelzende Form,  $\beta$ -Anemonsäure  $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4O \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** B. Aus  $\alpha$ -Anemonsäure durch Kochen mit verd. Salzsäure (ASAHINA, *Ar.* 253 [1915], 599) oder durch kurzes Erwärmen mit konz. Salzsäure (A., FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 34; C. 1922 III, 715). Durch Kochen von Anemonin (Syst. Nr. 2763) mit Bleioxyd in Wasser und Zersetzen des ausgeschiedenen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (BECKURTS, *Ar.* 230 [1892], 194; vgl. FEHLING, *A.* 38 [1841], 279). Durch Verseifung der Dialkylester (S. 602) mit kalter alkoholischer Kalilauge (A., Fu.) oder mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (MEYER, *M.* 17 [1896], 291). — Farblose Nadeln (B., *Ar.* 230, 192, 195; M.), hellgelbe Prismen (A., Fu.). F: 210° (B.; A.; A., Fu.). Leicht löslich in Wasser (M.; A., *Ar.* 253, 595). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydroanemonsäure (S. 596) (A., Fu.). Reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung (B.). — Die wäbr. Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge rot; überschüssige Essigsäure bewirkt Farbumschlag nach Violettröt (B.). — Das rote Phenylhydrazon beginnt bei 220° zu schmelzen und zersetzt sich bei ca. 245° (A., *Ar.* 253, 601). — Bleisalz  $PbC_{10}H_8O_5$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (B., *Ar.* 230, 194; A., *Ar.* 253, 594).

**Oxim  $C_{10}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(:N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 34; C. 1922 III, 712).

**Semicarbazon  $C_{11}H_{13}O_5N_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .** Krystallinisches Pulver. Verkohlt bei ca. 270° ohne zu schmelzen (ASAHINA, *Ar.* 253 [1915], 601).

**Monomethylester  $C_{11}H_{12}O_5 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C \cdot CH : CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$  oder**

$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. s. bei dem Dimethylester. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 174—176° (MEYER, *M.* 17 [1896], 289). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

**Dimethylester** (Dimethylanemonin) C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Zur

Konstitution vgl. ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 34. — B. Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Anemonin (Syst. Nr. 2763) mit Natriummethylat und Methyljodid unter Druck in Methanol auf 95—100°, neben dem Monomethylester (S. 601) (MEYER, *M.* 17 [1896], 287). — Bläugelbe Krystalle (aus Äther oder Methanol). Triklin (HEBERDEY, *M.* 17, 288; vgl. P. GROTZ, *Chemische Krystallographie*, Bd. V [Leipzig 1919], S. 485). F: 109—110° (M.), 114° bis 115° (A., *Ar.* 253 [1915], 600). Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O, die bei 99—100° schmelzen (M.). Ist fast unzersetzt flüchtig (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Methanol, schwer in siedendem Wasser (M.). — Liefert beim Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilauge (A., F.) oder mit heißer verdünnter Salzsäure (M., *M.* 17, 291) β-Anemonensäure (S. 601). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 170° (M.) bzw. 180° (A.).

**Monoäthylester** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder

H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{matrix}$ . B. s. beim Diäthylester. — Gelbliche Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 168—170° (MEYER, *M.* 17 [1896], 290). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

**Diäthylester** (Diäthylanemonin) C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Zur

Konstitution vgl. ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 34. — B. Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Anemonin mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol unter Druck bei 105—110°, neben dem Monoäthylester (s. o.) (MEYER, *M.* 17 [1896], 289; 20 [1899], 644). — Nadeln. F: 47°; Kp: 252° (M., *M.* 17, 289). — Liefert beim Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilauge β-Anemonensäure (A., F.; vgl. M., *M.* 17, 291). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 167° (M., *M.* 17, 294).

## 2. Oxo-carbonsäuren C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.

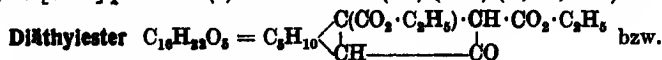
**5.5 - Tetramethylen - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - dicarbonsäure - (1.2)** bzw. **1.1 - Tetramethylen - cyclopenten - (2) - on - (4) - dicarbonsäure - (2.3)**, „Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-dicarbonsäure“ C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> =  
H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>  $\begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bzw. H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>  $\begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (S. 657) mit der 10-fachen Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 123, 3149). — Nadeln (aus Wasser). F: 160° (I., L., TH.). Gibt mit Eisenchlorid eine bräunlichrote Färbung (I., L., TH.). — Liefert bei mehrtägiger Oxydation mit Kaliumferriocyanid in Kaliumcarbonatlösung bei 60° 1.1-Tetramethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (E II 7, 827) (Goss, *Soc.* 1923, 1309). Bei 12-stdg. Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonatlösung erhält man α-Oxo-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) (S. 594) als Hauptprodukt neben α,α-Dioxy-cyclopentan-diessigsäure-(1.1) (G., *Soc.* 1923, 1310). Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2493) über (I., L., TH.). — Calciumsalz. Unlöslich (I., L., TH.).

**Monoäthylester** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O(CO<sub>2</sub>H) · CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (S. 657) mit der 10-fachen Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 123, 3149). — Viscoses Harz. Schwer löslich. Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure.

## 3. Oxo-carbonsäuren C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>.

**5.5 - Pentamethylen - bicyclo - [0.1.2] - pentanon - (3) - dicarbonsäure - (1.2)** bzw. **1.1 - Pentamethylen - cyclopenten - (2) - on - (4) - dicarbonsäure - (2.3)**, „Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-dicarbonsäure“ C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> =  
H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bzw. H<sub>2</sub>C  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen (E I 415). Liefert bei mehrtägiger Einw. von Kaliumferriocyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 60° 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (E II 7, 827) (INGOLD, SKELEY, THORPE, *Soc.* 123, 856, 864). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung α-Oxo-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (S. 595) und Oxalsäure (I., S., TH., *Soc.* 123, 867). Liefert beim Behandeln mit 1,2 Mol Brom in Eisessig bei 40—50° 4-Brom-

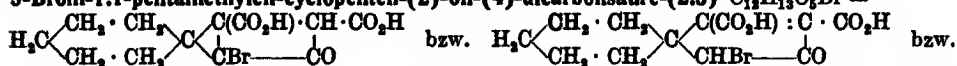
5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (s. u.) (I., S., TH.). Beim Behandeln mit 3 Mol Brom in Eisessig und längeren Aufbewahren der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur erhält man 2.4-Dibrom-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (s. u.) (I., S., TH.).



$C_2H_{10} \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_2 \quad \quad \quad CO \end{array}$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Dampfbad (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 873). — Öl.  $Kp_{760}$ : 236—238°. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton + Kaliumcarbonat-Lösung entsteht  $\alpha$ -Oxo-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (S. 595); mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) und wenig cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E II 9, 566).

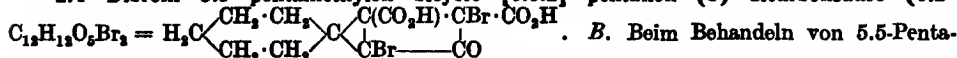
**Semicarbazon des Dithylesters**  $C_{17}H_{25}O_5N_2 = C_{10}H_{13}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol). *F*: 121—123° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 873).

**4-Brom-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)** bzw. **5-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)**  $C_{12}H_{15}O_5Br =$



weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) mit 1,2 Mol Brom in Eisessig bei 40—50° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 858, 868). — Prismen (aus Äther + Benzol). *F*: 197—198° (I., S., TH., *Soc.* 123, 868). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung auf 60° und folgendem Ansäuern 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) und geringe Mengen des Anhydrids der 1.1-Pentamethylen-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.2.3) (Syst. Nr. 2620) (I., S., TH., *Soc.* 123, 869). Gibt beim Kochen mit 5%iger Kalilauge 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (I., S., TH., *Soc.* 123, 872).

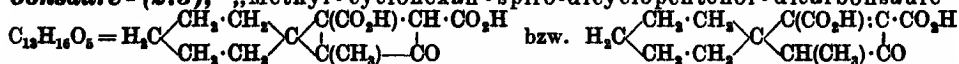
**2.4-Dibrom-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)**



methylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) mit 3 Mol Brom in Eisessig und Aufbewahren der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 858, 868). — Krystalle (aus Chloroform oder Äther + Benzol). *F*: 217—218°. — Liefert bei mehrtägigem Erwärmen mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung auf 60° 4-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (E II 7, 828). Gibt beim Kochen mit überschüssiger 5%iger Natronlauge 3-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (E II 7, 550) und 5-Brom-1.1-pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) (E II 7, 550). — Eisensalz. Unlöslich.

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{15}O_5$ .

**4-Methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)** bzw. **5-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)**, „Methyl-cyclohexan-spiro-dicyclopentenol-dicarbonsäure“



bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)-methylester-(2)-äthylester-(4) (S. 658) mit methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, SEELEY, *Soc.* 1927, 1688). — Krystalle (aus Äther). *F*: 214—216°. Als zweibasische Säure titrierbar. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid zuerst eine violette Färbung, dann einen gelbbraunen Niederschlag. — Entfärbt verd. Permanganat-Lösung sofort. Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig 2-Brom-4-methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° das Anhydrid (Syst. Nr. 2493).

**2-Brom-4-methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)**,

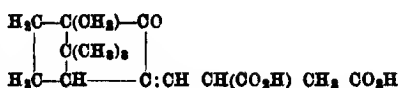
„Brom-methyl-cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-dicarbonsäure“  $C_{13}H_{15}O_5Br =$

$$H_2C \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ C(CO_2H) \cdot CBr \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ C(CH_3) \quad CO \end{array} \text{ . } B. \text{ s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus}$$

Äther + Benzol). *F*: 197—198° (INGOLD, SEELEY, *Soc.* 1927, 1689).

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{20}O_5$ .

[d-Campheryliden-(3)-methyl]-bernsteinsäure, Methylen-d-campherbernsteinsäure  $C_{15}H_{20}O_5$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure in Eisessig; Reinigung über das Natriumsalz (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1067). — Nadelchen (aus Benzin + Benzol). F: 158°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck  $\gamma$ -[d-Campheryliden-(3)]-buttersäure.



Diäthylester  $C_{15}H_{22}O_5 = C_6H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ C \\ \diagdown \end{array} : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen

Produkten bei der Kondensation von äquimolekularen Mengen 3-Chlormethylen-d-campher mit Acetbernsteinsäureester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (RUPE, COUVOISIER, *Helv.* 6, 1055, 1066). — Dickes gelbes Öl.  $Kp_{12}$ : 219—222°.

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{24}O_5$ .

„Dimethylglutarylsäure-cyclopropan-dimethyldihydroresorcin-spiran“

$C_{17}H_{24}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \\ \diagdown \end{array} C(CH_3)_2$ . B. Beim Schütteln von Cyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcin-spiran (E II 7, 854) mit 5%iger Natronlauge (RADULESCU, GEORGESCU, *Bulet. Cluj* 3, 155; *C.* 1927 I, 1455). — Blättchen (aus Äther). F: 102—103°.

7. Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{28}O_5$ .

„Dimethylglutarylsäure-methylcyclopropan-dimethyldihydroresorcin-spiran“

$C_{19}H_{28}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH_2 \\ CH \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \\ \diagdown \end{array} C(CH_3)_2$ . B. Beim

Schütteln von Methylcyclopropan-bis-dimethyldihydroresorcin-spiran (E II 7, 854) mit 5%iger Natronlauge (RADULESCU, GEORGESCU, *Bulet. Cluj* 3, 156; *C.* 1927 I, 1455). — Krystalle (aus Äther). F: 124—125°.

8. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{36}O_5$ .

Von Sterinen ableitbare Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{36}O_5$  s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

9. Oxo-carbonsäuren  $C_{27}H_{44}O_5$ .

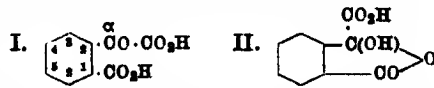
Von Sterinen ableitbare Oxo-carbonsäuren  $C_{27}H_{44}O_5$  s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_5$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_8H_8O_5$ .

1.  $\alpha$ -Oxo-2-carboxy-phenyllessigsäure, 2-Carboxy-benzoylameisensäure, 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure, Phthalonsäure bzw. 3-Oxy-phthalid-carbonsäure-(3)

$C_8H_8O_5$ , Formel I bzw. II (H 857; E I 416). Die in Formel I angegebene Stellungenbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Phthalonsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — Messungen des Absorptionsspektrums von BUU-HOI und LIN-CHE-KIN (*C. r.* 209 [1939], 347) lassen vermuten, daß Phthalonsäure in fester Form sowie in wäßriger oder ätherischer Lösung als Oxylacton (Formel II), in alkal. Lösung als Ketonensäure (Formel I) vorliegt. Zur Existenz zweier Formen vgl. ferner PERKIN, FARGHER, *Soc.* 119, 1729; KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2098; CORNILLOT, *C. r.* 178, 490; *A. ch.* [10] 7, 227, 275; 8, 120. — B. Beim Erwärmen von Tetralin mit der berechneten Menge Permanganat in Wasser auf ca. 65° (v. BRAUN, *B.* 56, 2333; v. BR., Tetralin-Ges., D.R.P. 405459; *C.* 1925 I, 1531; *Frül.* 14, 453; CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 278; DAVIES, POOLE, *Soc.* 1928, 1618). Zur Bildung aus  $\beta$ -Naphthal durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung vgl. CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 275. Aus  $\beta$ -Naphthochinon durch Erhitzen mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 992; vgl. s. ROBINSON, *Am. Soc.* 32 [1910], 117). Bei der Einw. von 6n-Natronlauge auf das Quecksilbersalz der Phthalid-carbonsäure-(3) (KHARASCH, STAVRELY, *Am. Soc.* 45, 2967). — *Darst.* Zur Darstellung aus Naphthalin durch Oxydation mit Permanganat (H 857) vgl. CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 276; FUSON, *Am. Soc.* 48, 1095. Man erhält reine wasserfreie Phthalonsäure durch





bis 1836]

Überführung in das Anhydrid, Hydrolyse und Umkrystallisieren aus Essigester + wenig Benzol (Co., *A. ch.* [10] 7, 283; vgl. KURODA, PERKIN, *Soc.* 128, 2106).

Schmilzt wasserfrei bei 148—149° (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 283), 146° (KURODA, PERKIN, *Soc.* 128, 2106); die wasserfreie Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther (Co.). Das Hydrat (H 858; vgl. dazu auch Co., *A. ch.* [10] 7, 290) schmilzt bei 37° und ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen, leicht löslich in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (Co., *A. ch.* [10] 7, 282). Bei 15° lösen 100 g Wasser 115 g (vgl. E I 416), 100 g Chloroform 2 g Phthalonsäure (SIDGWICK, CLAYTON, *Soc.* 121, 2263 Anm.). Zur Titration in Gegenwart verschiedener Indikatoren (E I 416) vgl. noch Co., *A. ch.* [10] 7, 285. Elektrische Leitfähigkeit wäbr. Lösungen bei 25°: BÖSEKEN, *R.* 40, 571; vgl. SÜSS, *M.* 26 [1905], 1340. Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure und des neutralen Natriumsalzes in wäbr. Lösung bei 25°: BARRÉ, Co., *A. ch.* [10] 8, 335. Leitfähigkeitstiteration mit Natronlauge: BA., Co. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25° (berechnet aus der Leitfähigkeit):  $2,7 \times 10^{-2}$  (BÖE., *R.* 40, 571),  $3,2 \times 10^{-2}$  (BA., Co., *A. ch.* [10] 8, 339). Die starke Erhöhung der Leitfähigkeit konzentrierter wäbriger Lösungen bei Zusatz von Borsäure nimmt mit zunehmender Verdünnung rasch ab (BÖE.; vgl. dazu Co., *A. ch.* [10] 7, 290). Erstarrte Schmelzen aus Phthalonsäure und Borsäure zeigen nach Ultraviolet-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659).

Phthalonsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung Phthalsäure (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 992). Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid in der Hauptsache Phthalonsäureanhydrid neben 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-chlorid (CORNILLOT, *C. r.* 181, 1072 Anm. 1; *A. ch.* [10] 8, 157). Zur Einw. von Hydroxylamin (H 858) vgl. a. Co., *A. ch.* [10] 7, 295, 299, 301. Beim Verestern mit Methanol und Chlorwasserstoff entsteht ein Gemisch des Dimethylesters (s. u.) mit 3-Methoxy-phthalid-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 2624) (Co., *A. ch.* [10] 8, 195). Beim Erwärmen von Phthalonsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (vgl. E I 416) erhält man je nach den Bedingungen Phthalonsäureanhydrid oder 3-Acetoxy-phthalid-carbonsäure-(3) (Co., *C. r.* 178, 492; *A. ch.* [10] 8, 132). Beim Kochen mit Acetylchlorid erhält man Phthalonsäureanhydrid und wenig 3-Acetoxy-phthalid-carbonsäure-(3) (KURODA, PERKIN, *Soc.* 128, 2105; Co., *C. r.* 178, 492; *A. ch.* [10] 8, 121, 131). Die beim Erwärmen mit Anilin in wäbr. Lösung entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 165° (H 858) ist wahrscheinlich das Anilinsalz des Phthalonsäure- $\alpha$ -anils [bzw. der 3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)] (Syst. Nr. 1645) (FUSON, *Am. Soc.* 48, 1096). Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat Phthalonsäure-2-anilid (Syst. Nr. 1654) (Co., *C. r.* 179, 275; *A. ch.* [10] 8, 166).

Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 239° (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1928, 1620).

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_5N$  [vielleicht  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -hydroxylamino-2-carboxy-phenyllessigsäure  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ ]. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Hydroxylamin auf Phthalonsäure in mit Soda neutralisierter Lösung bei 0°, Ansäuern, Ausäthern und Behandeln des ätherlöslichen Anteils mit Eisessig (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 303). — Krystalle mit  $1 H_2O$  (aus Essigester + Chloroform). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Phthalimid, Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

Phthalonsäure-semicarbazon  $C_{10}H_9O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Nadeln. Schmilzt bei ca. 160°, wird wieder fest und beginnt bei ca. 250° sich zu zersetzen (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 293). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Wasser unter Veränderung.

2-Carboxy-phenylglyoxylsäure-methylester, Phthalonsäure-2-methylester  $C_{10}H_9O_5 =$

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix}$  (H 859). Zur Konstitution vgl. CORNILLOT, *A. ch.* [10] 8, 186. — *B.* Zur Bildung aus Phthalonsäure durch Kochen mit Methanol (H 859) vgl. C., *A. ch.* [10] 8, 184, 191. Aus Phthalonsäureanhydrid und Methanol (C., *C. r.* 178, 715; *A. ch.* [10] 8, 185). — Krystalle mit  $1 CH_3O$  (aus Methanol); lösungsmittelfreie Krystalle (aus Benzol). *F.*: 94° (C., *C. r.* 178, 715; *A. ch.* [10] 8, 186). — Liefert bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid oder Thionylchlorid 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 2619) (C., *C. r.* 178, 715; 181, 1071; *A. ch.* [10] 8, 188). Gibt mit Acetanhydrid bei 100° 3-Acetoxy-phthalid-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 2624) (C., *A. ch.* [10] 8, 188).

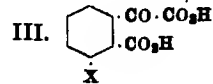
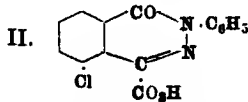
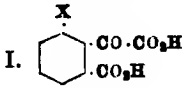
Semicarbazon des Phthalonsäure-2-methylesters  $C_{11}H_{11}O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. *F.*: ca. 200° (Zers.) (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 8, 186).

Phthalonsäure-dimethylester  $C_{11}H_{11}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Dem von WEGSCHEIDER, GLOAU (*M.* 24, 922) beschriebenen Phthalonsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 66° (H 859) kommt die Konstitution eines 3-Methoxy-phthalid-carbonsäure-(3)-methylesters (Syst. Nr. 2624) zu (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 8, 189). — *B.* Neben geringen Mengen des Monomethylesters (s. o.) beim Kochen von 3-Methoxy-phthalid-carbonsäure-(3)-methylester

mit wenig Kaliummethylat und Äther (C., A. ch. [10] 8, 193). — Flüssigkeit. Erstarrt bei  $-15^\circ$  nicht. — Einw. von Phosphorpentachlorid: C.

**Semicarbazon des Phthalonsäure-dimethylesters**  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Wasser). F:  $250^\circ$  (Zers.) (CORNILLOT, A. ch. [10] 8, 194).

**6-Chlor-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 3-Chlor-phthalonsäure**  $C_7H_5O_5Cl$ , Formel I (X = Cl). B. Bei der Oxydation von 5-Chlor-tetralin mit Permanganat in alkal. Lösung, neben geringeren Mengen 6-Chlor-phthalonsäure und 3-Chlor-phthalsäure; Trennung erfolgt über die Äthylester (v. BRAUN, B. 56, 2332, 2337). — Zähne Masse. — Liefert bei der Veresterung mit alkoh. Salzsäure einen Diäthylester (s. u.). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Wasser 3-Phenyl-8-chlor-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (Formel II; Syst. Nr. 3696).



**Diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_6Cl = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. bei der vorangehenden Verbindung. —  $Kp_{12}$ :  $195-197^\circ$  (v. BRAUN, B. 56, 2337).

**3-Chlor-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 6-Chlor-phthalonsäure**  $C_7H_5O_5Cl$ , Formel III (X = Cl). B. s. oben bei 3-Chlor-phthalonsäure. — Liefert bei der Veresterung mit alkoh. Salzsäure einen nicht näher beschriebenen Monoäthylester (v. BRAUN, B. 56, 2337). Gibt mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-5-chlor-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 3696).

**6-Brom-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 3-Brom-phthalonsäure**  $C_7H_5O_5Br$ , Formel I (X = Br). B. Bei der Oxydation von 5-Brom-tetralin mit Permanganat in alkal. Lösung, neben geringeren Mengen 6-Brom-phthalonsäure und 3-Brom-phthalsäure; Trennung erfolgt über die Äthylester (v. BRAUN, B. 56, 2338). — Liefert bei der Veresterung mit alkoh. Salzsäure einen Diäthylester.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{13}O_5Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. bei der vorangehenden Verbindung. —  $Kp_{12}$ :  $202-206^\circ$  (v. BRAUN, B. 56, 2339).

**3-Brom-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 6-Brom-phthalonsäure**  $C_7H_5O_5Br$ , Formel III (X = Br). B. s. bei 3-Brom-phthalonsäure. — Liefert einen nicht näher beschriebenen öligen Monoäthylester (v. BRAUN, B. 56, 2339).

**6-Nitro-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 3-Nitro-phthalonsäure**  $C_7H_5O_7N$ , Formel I (X =  $NO_2$ ). B. Beim Behandeln von 5-Nitro-tetralin mit Permanganat in schwach soda-alkalischer Lösung und nachträglichen schwachen Ansäuern mit Salzsäure, neben wenig 6-Nitro-phthalonsäure und sehr wenig 3-Nitro-phthalsäure; Reinigung erfolgt über das Bariumsalz (v. BRAUN, B. 56, 2334). — Krystalle mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser). F:  $185^\circ$  (v. Br.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther (v. Br.). — Gibt beim Erwärmen mit Eisen(II)-hydroxyd und Natronlauge auf dem Wasserbad Iustin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3367) (v. Br., HAHN, B. 56, 2344). —  $(NH_4)_2C_6H_4O_7N + 8H_2O$ . Schwer löslich in Wasser (v. Br.). —  $Na_2C_6H_4O_7N + 2H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (v. Br.). —  $BaC_6H_4O_7N + 5H_2O$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser (v. Br.).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{13}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $65-66^\circ$  (v. BRAUN, B. 56, 2335).

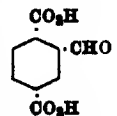
**3-Nitro-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 6-Nitro-phthalonsäure**  $C_7H_5O_7N$ , Formel III (X =  $NO_2$ ). B. s. bei 3-Nitro-phthalonsäure. — Krystalle mit  $1 H_2O$  (aus Wasser). F:  $191^\circ$  (v. BRAUN, B. 56, 2336). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd und Natronlauge nur geringe Mengen eines braunen, nicht näher untersuchten Öls.

**2. 4-Carboxy-phenylglyoxylsäure, Terephthalonsäure**  $C_8H_6O_6$ , s. nebenstehende Formel. Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von Terephthalonsäure abgeleiteten Namen gebraucht.



(α)  $CO \cdot CO_2H$

**3. 2-Formyl-benzol-dicarbonensäure-(1.4), 2-Formyl-terephthal-säure**  $C_8H_6O_6$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzoylchlorid (E II 9, 351) mit Calciumcarbonat und Wasser (PERKIN, STONE, Soc. 127, 2293). — Nadeln (durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit verd. Salzsäure). F:  $242^\circ$ . — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge Phthalid-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 2619). Die wäBr. Lösung liefert bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 3696).



**Oxim**  $C_8H_7O_6N = HO \cdot N : CH \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $136^\circ$  unter Bildung von Trimellitsäureimid (Syst. Nr. 3367) (PERKIN, STONE, Soc. 127, 2294).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$ .

1.  $\alpha'$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl-bernsteinsäure, *Phenyloxallessigsäure*  $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CO_2H$ .

*Phenyloxallessigsäure-dimethylester*  $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 417). Zur Bildung der Natriumverbindung durch Kondensation von Oxalsäuredimethylester mit Phenyllessigsäuremethylester vgl. SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303.

*Phenyl-äthoxalyl-essigsäure-amid*, *Phenyl-carbaminyli-brenztraubensäure-äthylester*, *Phenylalacetamid*  $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 417). B. Entsteht aus Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester (vgl. E I 417) in guter Ausbeute beim Lösen in 100%iger Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältemischung oder in 99%iger Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und sofortigen Gießen der Lösung auf Eis (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 872, 877). — Krystalle (aus Äther). F: 108° (G., W.). — Geht außer beim trockenen Erhitzen (vgl. E I 417) auch beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad in Phenylalacetamid (Syst. Nr. 3237) über (G., W., *Bl.* [4] 81, 873). Gibt bei 2-stdg. Stehenlassen einer unter Vermeidung von Temperaturerhöhung hergestellten Lösung in 100%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Phenylalacetamid, bei längerer Einw. von 99%iger Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen Phenylalacetamid (Syst. Nr. 2494), nachgewiesen durch Bildung von Phenylbrenztraubensäure (G., W., *Bl.* [4] 81, 876, 878). Bei der Einw. von 10%iger Kalilauge entsteht Phenylacetamid (G., W., *Bl.* [4] 81, 874).

*Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester*  $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 860; E I 417). Darstellung aus Oxalester und Benzylcyanid (vgl. H 860; E I 417) in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther: GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 869. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäbrig-alkoholischer Lösung bei 50—55° 4,5-Dioxo-3-phenylpyrrolidin (Syst. Nr. 3221) (RUPE, PIEPER, *Helv.* 12, 641). Gibt beim Lösen in 100%iger Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältemischung und sofortigen Gießen der Lösung auf Eis Phenyl-äthoxalyl-essigsäure-amid, bei längerem Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur Phenylalacetamid (Syst. Nr. 3237) und Phenylalacetamid (Syst. Nr. 2494) (G., W., *Bl.* [4] 81, 872, 874; vgl. a. E I 417); bei der Einw. von 100%iger Schwefelsäure bei 0° entstehen Phenyl-äthoxalyl-essigsäure-amid und Phenylalacetamid (BOUGAULT, LÉBOY, *C. r.* 188, 921). Beim Lösen in 99%iger Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und sofortigen Gießen der Lösung auf Eis erhält man Phenyl-äthoxalyl-essigsäure-amid, nach längerem Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur hauptsächlich Phenylalacetamid (Syst. Nr. 2494) (G., W., *Bl.* [4] 81, 877). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol 100%iger Schwefelsäure auf 140° Phenylalacetamid; beim Erhitzen mit 1 Mol alkoh. Schwefelsäure auf 140° oder mit alkoh. Salzsäure auf 140° oder 180° erhält man außerdem Phenylbrenztraubensäure-äthylester (S. 472) (G., W., *C. r.* 170, 1392; *Bl.* [4] 81, 881, 882, 885, 1003). Liefert bei der Einw. von Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig bei 50° 7-Oxy-3-phenyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (BORSCHKE, NIEMANN, *B.* 62, 2044).

[4-Nitro-phenyl]-cyan-brenztraubensäure-äthylester(?)  $C_{11}H_9O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von 4-Nitro-benzylcyanid mit 1 Mol Oxalsäurediäthylester in siedender Natriumäthylat-Lösung (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 1021). — Rotbraun. Konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Die rotbraune Lösung in Alkohol wird bei Zusatz von Spuren Alkali dunkelgrün.

## 2. *Benzoylmalonsäure* $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ .

*Benzoylmalonsäure-diäthylester*  $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw. desmotrope Form (H 861; E I 418). Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Benzoylmalonsäure, bei 100° Benzoesäure (SPEIGT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191).

Benzoat der Enolform  $C_{21}H_{20}O_3$  s. S. 362.

*Benzoylcyanessigsäure-methylester*  $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 861; E I 418). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch-bipyramidal (JÄGER, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 72; *C.* 1926 II, 200). F: 75,2°.

*Benzoylcyanessigsäure-äthylester*  $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 861; E I 418). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in 76%igem Alkohol bei ca. 70° mit 1 Mol Wasserstoff Iminomethyl-benzoylmalonsäure-äthylester, mit 3 Mol Wasserstoff  $\alpha$ -Benzoyl-propionsäure-äthylester (RUPE, PIEPER, *Helv.* 12, 644, 645).

$\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-äthylester  $C_{12}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form (H 862). Wird bei 10-stdg. Kochen mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung etwa zur Hälfte in Cyanessigsäure und Benzonitril gespalten (INGOLD, *Soc.* 125, 1321).

2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester  $C_{14}H_{15}O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 862). Liefert bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Nitrobenzoylmalonsäure (GABRIEL, GERMARD, *B.* 54, 1069).

**3-Nitro-benzoylcyanessigsäure-methylester**  $C_{11}H_7O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Natriumcyanessigsäure-methylester (JAEGER, *Vers. Akad. Amsterdam* 35, 73; C. 1926 II, 200). — Krystalle (aus Äther oder aus Äther + Aceton). Monoklin prismatisch.

**3. 2-Carboxy-benzoylessigsäure, Benzoylessigsäure-o-carbonsäure**  $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Dimethylester**  $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Phthalidylidenessigsäure-chlorid mit überschüssigem Methanol (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, B. 57, 305). — Stäbchen. F: 73°. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge bei 0° 1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-methylester.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Dimethylester (GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, B. 57, 305). — Öl. Läßt sich bei 4 mm destillieren. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

**4. 4-Carboxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

**2-Nitro-4-carbäthoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester**  $C_{14}H_{12}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf 3-Nitro-p-toluylsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung bei 37° (KERMACK, *Soc.* 125, 2287). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 88—89°. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure Indol-dicarbonensäure-(2.6)-diäthylester.

**2-Nitro-4-cyan-phenylbrenztraubensäure-äthylester**  $C_{13}H_{10}O_5N_2 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von 3-Nitro-p-tolunitril und Oxalsäurediäthylester in Alkohol mit einer gekühlten Natriumäthylat-Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 40° (KERMACK, *Soc.* 125, 2288). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure 6-Cyan-indol-carbonsäure-(2)-äthylester.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$ .

**1. 3-Oxo-1-phenyl-propan-dicarbonensäure-(1.3),  $\alpha'$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl-glutar-säure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

**$\alpha'$ -Oximino- $\alpha$ -phenyl-glutarsäure**  $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen des Diäthylesters (s. u.) mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (v. BEZŇÁK, *Bio. Z.* 205, 418). — Nadeln (aus Wasser). F: 143,5°. — Liefert beim Behandeln mit Natrium-amalgam in Wasser  $\gamma$ -Phenyl-glutaminsäure.

**$\alpha'$ -Oximino- $\alpha$ -phenyl-glutarsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Phenyl-propan-tricarbonensäure-(1.1.3)-triäthylester beim Behandeln mit Äthylnitrit in Natriumäthylat-Lösung<sup>1)</sup> bei 0° bis -7° (v. BEZŇÁK, *Bio. Z.* 205, 417). — Klebrige Krystalle (aus Benzol + Essigsäure). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad  $\alpha'$ -Oximino- $\alpha$ -phenyl-glutarsäure.

**2. 3-Oxo-3-phenyl-propan-dicarbonensäure-(1.1),  $\beta$ -Benzoyl-isobornsteinsäure, Phenacetylmalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (H 865; E I 419). B. Durch Kochen von  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure-triäthylester mit 40%iger Kalilauge (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1245). — Bei der Darstellung nach KUES, PAAL (H 865) kann statt  $\omega$ -Brom-acetophenon auch  $\omega$ -Chlor-acetophenon verwendet werden (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1764). — F: 177—178° (H., TH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (A., ST., TH.). — Zersetzt sich weitgehend bei längerem Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure (A., ST., TH.). Bei der Kondensation von Phenacetylmalonsäure mit Formaldehyd und Methylamin bzw. Dimethylamin bei 0° bildet sich Methylaminomethyl-phenacetylmalonsäure bzw. Dimethylaminomethyl-phenacyl-malonsäure (MANNICH, GANZ, B. 55, 3501).

**Diäthylester**  $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 865). D: 1,2 (RAY, RAY, *Soc.* 127, 2721). — Liefert bei Einw. von 6%iger Kalilauge in der Kälte  $\gamma$ -Phenyl- $\Delta^2\gamma$ -crotonlacton- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (Syst. Nr. 2619).

**3. 2-Oxo-3-phenyl-propan-dicarbonensäure-(1.1), Phenacetylmalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Diäthylester**  $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (H 866; E I 419). Bei der Darstellung aus Malonester und Phenyllessigsäurechlorid (vgl. H 866) kann Natrium durch Magnesium ersetzt werden (MEYER, BLOCH, *Org. Synth.* 25 [1945], 73).

**Phenacetylcyaneessigsäure-äthylester,  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-acetessigsäure-äthylester**  $C_{12}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 866). Zur Bildung aus Natriumcyanessigester und Phenacetylchlorid (vgl. H 866) vgl. URUSHIBARA, *Bull. chem. Soc. Japan* 3, 317; C. 1929 I, 989.

<sup>1)</sup> Im Original Natriumäthylmalonat.

4. **1-Oxo-2-phenyl-propan-dicarbonssäure-(1.3),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-glutarssäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-glutarssäure,  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -phenyl-glutarssäure  $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit 55%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 64, 34). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). *F:* 129—130° (Zers.). — Wird durch Natriumamalgam in Wasser zu  $\beta$ -Phenyl-glutaminsäure reduziert.

$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -phenyl-glutarssäure-diäthylester  $C_{16}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Äthylnitrit auf 2-Phenyl-propan-tricarbonssäure-(1.1.3)-triäthylester in Natriumäthylatlösung unterhalb 0° (HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 64, 33). — Bräunliches, nicht destillierbares Öl. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geringe Mengen  $\beta$ -Phenyl-glutaminsäure.

5. **3-Oxo-2-phenyl-propan-dicarbonssäure-(1.2),  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -formyl-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CHO) \begin{matrix} CO_2H \\ \diagdown \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

Diäthylester,  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbäthoxy-propionaldehyd  $C_{16}H_{19}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CHO)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters ( $\alpha$ -Form) (S. 478) mit Bromessigsäure-äthylester in Alkohol (WISLICEF, v. SCHBÖTTER, A. 424, 231). — Dickflüssiges Öl. *KP*<sub>15</sub>: 203—205°.

6. **2-Oxo-1-phenyl-propan-dicarbonssäure-(1.1), Phenyl-acetyl-malonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Dimethylester  $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei aufeinanderfolgender Behandlung von Phenylmalonsäure-dimethylester mit 1,3 Atomen Natrium und 1,3 Mol Acetylchlorid in Äther (VOORHEES, SKINNER, *Am. Soc.* 47, 1126). — Tafeln. *F:* 69°. *KP*<sub>15</sub>: 168—175°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Beim Behandeln mit Sodalösung wird die Acetylgruppe abgespalten. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 126—127°.

7. **3.5-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure, 2.6-Dimethyl-terephthalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel.

Monomethylester, 3.5-Dimethyl-4-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure  $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (FEIST, A. 483, 54, 63). — Der wasserfreie Ester schmilzt bei 108—109°, der 1 Mol Wasser enthaltende Ester bei 78°. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 210°. — Kaliumsalz. Krystalle.

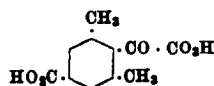
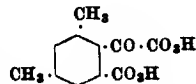
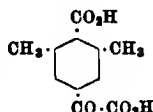
Dimethylester  $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Ozonid des  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure-trimethylesters (E II 9, 719) beim Zersetzen mit Wasser (FEIST, A. 483, 62). — Nadeln (aus Methanol). *F:* 52°. — Wird von methylalkoholischer Kalilauge zum Monomethylester (s. o.) verseift. — Beim Versetzen einer Lösung in Benzol mit konz. Schwefelsäure tritt eine tiefrote Färbung auf, die bald in Violett übergeht; bei Zusatz von Wasser wird die Benzolschicht karminrot. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 166°.

Semicarbazon des Dimethylesters  $C_{14}H_{17}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen und Blättchen. *F:* 183—184° (FEIST, A. 483, 63).

8. **4.6-Dimethyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 3.5-Dimethyl-phthalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431, 2435). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). *F:* 86—87°. Wasserfreie Krystalle (aus verd. Salzsäure), *F:* 178°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dimethyl-phthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2479). Die wäbr. Lösung liefert beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbad 3.5-Dimethyl-2-phenyliminomethyl-benzoesäure-anilid.

Dimethylester  $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dimethyl-phthalonsäure mit Thionylchlorid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methanol (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2436). — Nadeln (aus 70%igem Methanol). *F:* 76—79°.

9. **2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure, 3.5-Dimethyl-terephthalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431, 2432). Als Hauptprodukt bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Permanganat (P., T.). — Bläßgelbe Prismen (aus Wasser). *F:* 220°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Beim Erwärmen der Lösung



in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Oxydieren des Kaliumsalzes mit Permanganat-Lösung im Kohlendioxidstrom bei 0° entsteht 2.6-Dimethyl-terephthalsäure. Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam in Sodälösung unterhalb 15° 2.6-Dimethyl-4-carboxy-mandelsäure, bei Siedetemperatur 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenyllessigsäure. Gibt beim Erhitzen einer wäbr. Lösung mit Anilin auf dem Wasserbad das Anilinsalz der  $\alpha$ -Phenylimino-2.6-dimethyl-4-carboxy-phenyllessigsäure. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 213° (Zers.).

Dimethylester  $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure beim aufeinanderfolgenden Kochen mit Thionylchlorid und Methanol oder beim Kochen mit methanolischer Schwefelsäure (PERKIN, TAPLEY, *Loc.* 125, 2433). — Prismen (aus Methanol), Nadeln (aus Petroläther). F: 85°.

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_5$ .

1. 4-Oxo-4-phenyl-butan-dicarbonssäure-(1.2), Phenacylbernsteinsäure  $C_{11}H_{13}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 868). B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Benzoyl-tricarballysäure-triäthylester mit alkoh. Kalilauge (ING, PERKIN, *Loc.* 125, 1828). — F: 165°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 164—165°.

Oxim  $C_{11}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 147—148° (ING, PERKIN, *Loc.* 125, 1828). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

2. 1-Oxo-4-phenyl-butan-dicarbonssäure-(1.2), [ $\beta$ -Phenäthyl]-oxalesig-säure,  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxal-buttersäure  $C_{11}H_{13}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Diäthylester,  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -äthoxalyl-buttersäure-äthylester  $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Keto-Enol-Tautomerie vgl. v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139. — B. Aus  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure-äthylester und Oxalester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 138). — Öl.  $D_4^{14}$ : 1,1165.  $n_D^{15}$ : 1,4916;  $n_D^{25}$ : 1,4953;  $n_D^{35}$ : 1,5044. Leicht löslich in Natronlauge und Sodälösung. Gibt mit Eisenchlorid eine Farbreaktion. — Geht bei der Destillation auch im Vakuum bei 15 mm allmählich in [ $\beta$ -Phenäthyl]-malonsäure-diäthylester über. Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei -15° 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonssäure-(1.2)-diäthylester, bei Zimmer-temperatur 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonssäure-(1.2)-anhydrid; bei 60—80° findet daneben noch Sulfurierung statt (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139, 140).

3. 3-Oxo-2-methyl-3-phenyl-propan-dicarbonssäure-(1.1), [ $\alpha$ -Benzoyl-äthyl]-malonsäure  $C_{11}H_{13}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Erwärmen von Kalium-malonsäurediäthylester mit [ $\alpha$ -Brom-äthyl]-phenyl-keton in Benzol auf dem Wasserbad und Kochen des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (HIGGINBOTHAM, LAFWORTH, SIMPSON, *Loc.* 125, 2343). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 50%iger Kalilauge auf eine Lösung von  $\alpha$ -Anilino-phenyllessigsäure-nitril und Äthylidenmalonsäure-diäthylester in Alkohol bei 17° und Kochen des Reaktionsgemischs mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge (H., L., S., *Loc.* 125, 2342). — Krystallpulver. F: 164—165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol.

#### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_5$ .

4-Oxo-2-phenyl-pentan-dicarbonssäure-(1.1),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -acetonyl-iso-bernsteinsäure, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäure  $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$  (H 871). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Benzol bei 60—70° ein Anhydrid<sup>1)</sup> (Syst. Nr. 2494) (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 460).

Dimethylester  $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Bei mehrtägigem Aufbewahren einer methanolischen Lösung von Benzylidenaceton und Malonsäure-dimethylester unter allmählicher Zugabe von verd. Natriummethylat-Lösung (KOLBER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1990). Beim Sättigen einer Lösung von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester in Methanol mit Chlorwasserstoff (K., A., *Am. Soc.* 45, 1989). — Krystalle (aus Methanol). F: 64°.

<sup>1)</sup> Vermutlich liegt hier kein Anhydrid, sondern ein Dilacton der Formel



solcher Dilactone vgl. z. B. VORLÄNDER, *A.* 345, 188; QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1929, 206, 1917.

**Monoäthylester**  $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäureanhydrid<sup>1)</sup> mit der 20-fachen Menge absol. Alkohol (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 460). — Nadeln. *F.*: 106°.

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester**  $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Natriummethylat-Lösung zu einer Mischung von Benzylidenaceton und Cyanessigsäure-methylester bis zur alkal. Reaktion und nachfolgendes längeres Kochen des alkalisch gehaltenen Reaktionsgemisches (KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1989). — Bläßgelbe Flüssigkeit. *Kp.*: ca. 196°. — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 2-Phenyl-1-cyan-cyclohexandion-(4.6) (S. 577). Beim Sättigen einer Lösung in Methanol mit Chlorwasserstoff entsteht [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester.

**Semicarbazon**  $C_{15}H_{15}O_3N_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Semicarbazid auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester in verd. Methanol in Gegenwart von überschüssigem Kaliumacetat (KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1989). — Nadeln. *F.*: 156—157°.

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester**  $C_{15}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester (KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1989). — Zähes Öl. *Kp.*: 203°.

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_5$ .

**4-Oxo-3,3-dimethyl-2-phenyl-butan-dicarbonensäure-(1.1), [ $\gamma$ -Oxo- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-malonsäure,  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ , $\gamma$ -dicarboxybutyraldehyd**  $C_{14}H_{16}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen des Dimethylesters (s. u.) mit viel 2%iger alkoholischer Kalilauge (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 249). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). *F.*: 98—99° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

**Monomethylester**  $C_{13}H_{16}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch vorsichtige Verseifung des Dimethylesters (s. u.) mit kalter 2%iger alkoholischer Kalilauge (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 250). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). *F.*: 114—119° (Zers.).

**Dimethylester**  $C_{15}H_{20}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von Benzylidenmalonsäure-dimethylester und Isobutyraldehyd mit 1 Mol Natriummethylat-Lösung unter Eiskühlung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 248). — Nadeln (aus Trichloräthylen, Alkohol oder Eisessig). *F.*: 152,5—153,5°. Ist im Vakuum unzer setzt destillierbar. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther. Leicht löslich in verdünnter Natriumalkoholat-Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Erwärmen oder vorsichtigen Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe über Orange nach Weinrot um.

## 7. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{18}O_5$ .

**5-Oxo-4,4-dimethyl-3-phenyl-pentan-dicarbonensäure-(2.2)-dimethylester,  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Oxo- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-isobornsteinsäure-dimethylester**  $C_{17}H_{22}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von Natrium- $[\gamma$ -oxo- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-malonsäure-dimethylester mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 259). — Glasglänzende Prismen (aus Äther). *F.*: 94°. Ist im Vakuum unzer setzt destillierbar. Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge und folgenden Ansäuern das Dilacton der  $\alpha$ - $[\gamma$ , $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-isobornsteinsäure (Syst. Nr. 2764). Beim Behandeln mit siedender Natriummethylat-Lösung und weiteren Kochen des Reaktionsgemisches nach Zugabe von Wasser erhält man  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -trimethyl- $\beta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton (Syst. Nr. 2610).

## 8. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{20}O_5$ .

1. **4-Oxo-5,5-dimethyl-2-phenyl-hexan-dicarbonensäure-(1.1), [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -trimethylacetyl-äthyl]-malonsäure, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure**  $C_{16}H_{20}O_5 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters mit konzentrierter wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (HILL, *Am. Soc.* 49, 570). Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* 30 [1897], 2271). — Krystalle. *F.*: 137° (Zers.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser in  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -pivaloyl-buttersäure

<sup>1)</sup> Vgl. dazu S. 610 Anm. 1.

über. Gibt beim Behandeln mit Brom in kaltem Chloroform und Verestern des sodalöchlichen Anteils des entstandenen Öls mit methylalkoholischer Salzsäure  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -pivaloyl- $\alpha$ -carbomethoxy-butyrolacton vom Schmelzpunkt 128° (Syst. Nr. 2620). —  $Ag_2C_{16}H_{18}O_4$ .

Monomethylester  $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. u. beim Dimethylester. — Krystalle (aus Wasser). F: 103° (HILL, *Am. Soc.* 49, 568).

Dimethylester  $C_{18}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Benzyliden-pinakolin und Malonsäuredimethylester in siedender verdünnter Natriummethylat-Lösung, neben wenig Monomethylester (s. o.) (HILL, *Am. Soc.* 49, 568). Durch Verestern der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (H., *Am. Soc.* 49, 570). — Krystalle (aus Methanol). F: 82,5°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Methanol höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester.

Diäthylester  $C_{20}H_{28}O_4 = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Benzyliden-pinakolin und Natriummalonester in Alkohol oder Äther (HILL, *Am. Soc.* 49, 568; vgl. VORLÄNDER, KALKOW, B. 80 [1897], 2271). — Krystalle (aus verd. Essigsäure + Äther). F: 44,5°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester (?) (s. u.).

3-Brom-4-oxo-5.5-dimethyl-2-phenyl-hexan-dicarbonssäure-(1.1)-dimethylester, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester  $C_{18}H_{26}O_5Br = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der gleichen Menge der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Brom in Methanol (HILL, *Am. Soc.* 49, 569). — Krystalle. F: 85°; schmilzt im Gemisch mit der niedrigerschmelzenden Form bei 70°. — Liefert beim Erhitzen unter 25 mm Druck auf 150°  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -pivaloyl- $\alpha$ -carbomethoxy-butyrolacton vom Schmelzpunkt 103,5°. Geht beim Behandeln mit kalter gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure in die niedrigerschmelzende Form über. Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung, p-Toluidin oder Ammoniak in Benzol 3-Phenyl-2-pivaloyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(1.1)-dimethylester.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. Neben geringeren Mengen der höherschmelzenden Form beim Behandeln von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (HILL, *Am. Soc.* 49, 569). Aus der höherschmelzenden Form durch Einw. von kalter gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure (H.). — Krystalle (aus Methanol). F: 83,5°. — Liefert beim Erhitzen unter 35 mm Druck auf 250° geringe Mengen  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -pivaloyl- $\alpha$ -carbomethoxy- $\gamma$ -butyrolacton vom Schmelzpunkt 128° und ein rotes Öl. Einw. von Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff: H. Liefert bei Einw. von Natrium- oder Magnesiummethylat-Lösung oder Kaliumacetat in Benzol 3-Phenyl-2-pivaloyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(1.1)-dimethylester.

3-Brom-4-oxo-5.5-dimethyl-2-phenyl-hexan-dicarbonssäure-(1.1)-diäthylester(?), [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester (?)  $C_{20}H_{28}O_5Br = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (?). B. Aus [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -pivaloyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (HILL, *Am. Soc.* 49, 568). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81°. — Bleibt beim Erhitzen auf 200° unter 35 mm Druck unverändert.

2. 1-Oxo-2.2-dimethyl-3-phenyl-hexan-dicarbonssäure-(4.4), Äthyl- $[\gamma$ -oxo- $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-malonsäure,  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ , $\gamma$ -dicarboxy-*n*-capronaldehyd  $C_{18}H_{26}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$ .

Dimethylester  $C_{18}H_{24}O_5 = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von Natrium- $[\gamma$ -oxo- $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propyl]-malonsäure-dimethylester mit Äthyljodid (nicht Äthylbromid) im Rohr auf 130° (MEERWAIN, *J. pr.* [2] 116, 260). — Tafelförmige Prismen (aus Äther). F: 114—115°. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, sonst leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge  $\delta$ -Oxy- $\gamma$ , $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -phenyl- $\delta$ -valerolacton (Syst. Nr. 2510) (M., *J. pr.* [2] 116, 266). [FRÖLICH]

### e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$ .

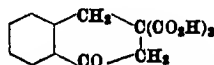
1. 1-Oxo-4-phenyl-buten-(3)-dicarbonssäure-(1.2), Styryloxalessigsäure,  $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -oxal-propionsäure  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$ .

Diäthylester,  $\beta$ -Benzyliden- $\alpha$ -äthoxyal-propionsäure-äthylester  $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Kondensation von Styryloxalessigsäure-äthylester mit Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in absol.



Äther (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 129, 149). — Hellgelbes zähes Öl; erstarrt teilweise zu Nadeln vom Schmelzpunkt 77—78° (Ketonform?), die beim Aufbewahren wieder zerfließen. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Alkalilauge. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache Braunfärbung.

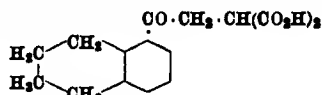
2. **4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-dicarbon-säure-(2,2), Tetralon-(1)-dicarbonsäure-(3,3)**  $C_{12}H_{10}O_5$ , siehe nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1,2,2) (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1763). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (Zers.). Unlöslich in Benzol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (S. 504) über. — Salze: A., Sr., Th.



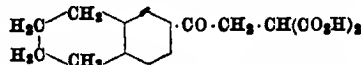
Semicarbazon  $C_{12}H_{12}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_{10}H_8(CO_2H)_2$ . Färbt sich bei 240° dunkel, zersetzt sich bei 250° (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1764).

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_5$ .

1. **3-Oxo-3-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propan-dicarbon-säure-(1,1), β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-isobernsteinsäure**, 1-Tetralacylmalonsäure  $C_{15}H_{16}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Chloracetyl-tetralin mit Natriummalonester in Benzol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit 30%iger Kalilauge (SCHROETER, *B.* 57, 2028). —  $KC_{15}H_{14}O_5 + C_{15}H_{16}O_5$ . Krystalle (aus feuchtem Essigester). Geht bei 130—140° in das saure Kaliumsalz der β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-propionsäure (S. 508) über.



2. **3-Oxo-3-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propan-dicarbon-säure-(1,1), β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-isobernsteinsäure**, 2-Tetralacylmalonsäure  $C_{15}H_{16}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Wird aus 6-Chloracetyl-tetralin analog der vorangehenden Verbindung erhalten (SCHROETER, *B.* 57, 2015). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser oder verd. Alkohol). — Gibt beim Erhitzen auf 130—140° β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure (S. 508). —  $KC_{15}H_{14}O_5 + C_{15}H_{16}O_5$ . Nadeln. Krystallisiert aus Wasser unverändert, aus 85%igem Alkohol unter Zerfall in die freie Säure und das Salz  $KC_{14}H_{14}O_5$ . Liefert beim Erhitzen auf 130—140° das saure Kaliumsalz der β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure.



## 3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{18}O_5$ .

1. **2-[2-Oxo-cyclohexyl]-2-phenyl-äthan-dicarbon-säure-(1,1), β-[2-Oxo-cyclohexyl]-β-phenyl-isobernsteinsäure**  $C_{16}H_{18}O_5 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_3 \end{array} CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Durch 2-tägiges Aufbewahren von 1-Benzyliden-cyclohexanon-(2) mit Natriummalonester in Äther oder Benzol und Verseifung des entstandenen Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge oder mit siedender Sodalösung (VORLÄNDER, KUNZE, *B.* 59, 2084). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 137—139° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 140° β-[2-Oxo-cyclohexyl]-β-phenyl-propionsäure.

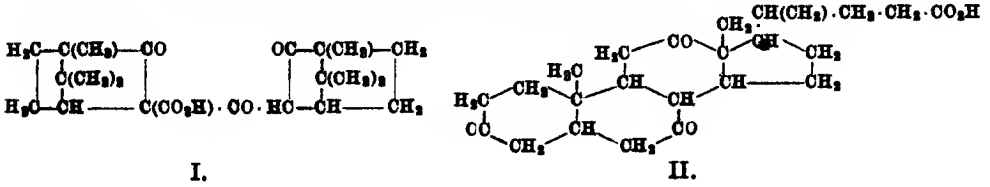
Diamid  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = OC_6H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Durch Behandlung des Diäthylesters (s. o. bei der Säure) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (VORLÄNDER, KUNZE, *B.* 59, 2084). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 169—170° (korr.).

2. **3-Phenyl-2-trimethylacetyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1,1), 3-Phenyl-2-pivaloyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1,1)**  $C_{16}H_{18}O_5 =$   
 $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \cdot HC \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{array}$

Dimethylester  $C_{16}H_{22}O_5 = (CH_3)_2C \cdot CO \cdot C_2H_5(C_6H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus [β-Brom-α-phenyl-β-pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 83,5° (S. 612) durch Behandlung mit Natriummethylat-Lösung, Magnesiummethylat-Lösung oder Kaliumacetat in warmem Benzol (HILL, *Am. Soc.* 49, 569). Aus [β-Brom-α-phenyl-β-pivaloyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 85° (S. 612) beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung, Ammoniak oder p-Toluidin in Benzol (H.). — Krystalle (aus Methanol). F: 86°. — Beständig gegen wäBr. Permanganat-Lösung.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{30}O_5$ .

**Campheryl-(3)-[3-carboxy-campheryl-(3)]-keton**  $C_{22}H_{30}O_5$ , Formel I. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 442.

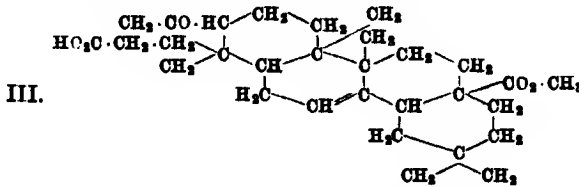


5. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{34}O_5$ .

**Dehydrocholsäure**  $C_{24}H_{34}O_5$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine. [GRIMM]

6. Oxo-carbonsäuren  $C_{29}H_{44}O_5$ .

**Hedragenondisäure-monomethylester**  $C_{29}H_{46}O_5$ , Formel III. *B.* Aus Hederagonsäure-methylester (S. 695) oder besser aus Hederagenin-methylester (S. 308) beim Behandeln mit Chromschwefelsäure in Eisessig + Chloroform unterhalb 28°, neben Hederagonsäure-methylester (S. 513) (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645; vgl. KITASATO, SONE, *Acta phytoch.* 7 [1933], 2). Zur Reinigung führt man in den Dimethylester (s. u.) über und verseift diesen mit methylalkoholischer Natronlauge (J., G.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 133—135° (J., G.).



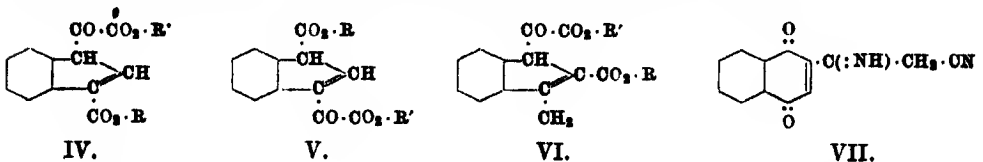
**Oxim des Hedragenondisäure-monomethylesters**  $C_{30}H_{47}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{22}H_{35}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 160° und 180° (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 647).

**Hedragenondisäure-dimethylester**  $C_{31}H_{48}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{23}H_{35}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen des Monomethylesters mit methylalkoholischer Schwefelsäure (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 646). — Nadeln (aus Methanol). F: 161—163°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch methylalkoholische Natronlauge leicht zum Monomethylester verseift. [KOBEL]

f) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_5$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{18}O_5$ .

**Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-oxalylsäure-(3 oder 1), [1 (oder 3)-Carboxy-inden-(1)-yl-(3 oder 1)]-glyoxylsäure**  $C_{12}H_{18}O_5$ , Formel IV oder V (R und R' = H). *B.* Durch Verseifen des Monoäthylesters mit 20%iger wäßriger Natronlauge (WISLICIENUS, HENTRICH, *A.* 436, 29). — Rote Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 199°.



**Monoäthylester, 3 (oder 1)-Äthoxalyl-inden-carbonsäure-(1 oder 3)**  $C_{14}H_{18}O_6$ , Formel IV oder V (R = H, R' =  $C_2H_5$ ). *B.* Durch Einw. von Oxalsäure-diäthylester auf das Dikaliumsalz der Inden-carbonsäure-(1 oder 3) in warmem Alkohol (WISLICIENUS, HENTRICH, *A.* 436, 28). — Orangerote Prismen (aus Benzol). F: 138,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine unbeständige dunkelrote Färbung.

**Diäthylester, 3(oder 1) - Äthoxalyl - Inden - carbonsäure - (1 oder 3) - äthylester**  $C_{18}H_{16}O_5$ , Formel IV oder V (R und R' =  $C_2H_5$ ). B. Beim Behandeln von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Oxalester und Kaliumäthylat-Lösung (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 29). — Orangerote Prismen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 116°.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_5$ .

**1-Methyl-inden-carbonsäuremethylester - (2) - oxalylsäureäthylester - (3), 1-Methyl-3-äthoxalyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{16}H_{14}O_5$ , Formel VI (R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ ). B. Aus 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester (H 9, 644), Oxalester und Kaliumäthylat in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 31). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 134—135°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen.

**1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(3)-diäthylester, 1-Methyl-3-äthoxalyl-inden-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{17}H_{14}O_5$ , Formel VI (R und R' =  $C_2H_5$ ). B. Aus 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-äthylester (E II 9, 444), Oxalester und Kaliumäthylat in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 123° bis 125°. —  $KC_{17}H_{17}O_5$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rubinrot.

## 3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_5$ .

1.  $\alpha$ -[ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]- $\beta$ -benzoyl-isobornsteinsäure, [ $\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-phenacyl-malonsäure  $C_{17}H_{16}O_5 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Äthylester - nitril,  $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-phenacyl-cyanessigsäure-äthylester  $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$  (H 878). Reagiert leicht mit Ozon und mit Brom (LAPWORTH, McRAE, Soc. 121, 2744, 2755).

2. 4-Benzyliden-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(1)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2), Benzyliden-tetrahydroanemonsäure  $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH : C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ .

B. Durch längeres Aufbewahren von Tetrahydroanemonsäure (S. 596) mit Benzaldehyd in alkal. Lösung (ASAHINA, FUJITA, Acta phytoch. 1, 35; C. 1922 III, 715). — Blättchen (aus Wasser). F: 147°.

## g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_8O_5$ .

$\beta$ -Imino- $\beta$ -[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-propionsäure-nitril, 2-[ $\alpha$ -Imino- $\beta$ -cyan-äthyl]-naphthochinon-(1.4)  $C_{13}H_8O_2N_2$ , Formel VII. B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Malonitril und Naphthochinon-(1.4); man erhält das freie Nitril durch Überführen des Ammoniumsalzes in das Hydrochlorid und mehrtägiges Aufbewahren desselben an feuchter Luft (KESTING, Z. ang. Ch. 41, 747). — Blau, amorph. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe, sehr schwer in Äther. Die Lösungen werden bei Zusatz von starkem Alkali grün. —  $C_{13}H_8O_2N_2 + HCl$ . Rostbraune, schuppige Masse. In trockenem Zustand unverändert haltbar. —  $NH_4C_{13}H_8O_2N_2$ . Violett. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer bis violettblauer Farbe, sehr schwer löslich in Äther. Die Lösungen werden durch Oxydations- oder Reduktionsmittel entfärbt. Färbt Wolle violett; die Färbung wird bei mehrtägigem Belichten schwarz. —  $AgC_{13}H_7O_2N_2$ . Dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Geht beim Trocknen in ein braunschwarzes, metallglänzendes Pulver über. Löst sich etwas in Wasser mit blauer Farbe; leicht löslich in wäBr. Ammoniak.

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$ .

$\alpha$ -Naphthyl-oxallessigsäure-diäthylester  $C_{18}H_{16}O_5 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure-äthylester mit Oxalsäure-diäthylester bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Kaliumäthylat in absol. Alkohol + Äther (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 436, 79). — Nicht ganz rein erhalten. Gelbliches bis bräunliches Öl von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Nicht unzersetzt destillierbar. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Beim Erhitzen auf 180—186° bildet sich  $\alpha$ -Naphthylmalonsäure-diäthylester. Liefert beim Aufbewahren mit 1 Mol Phenylhydrazin in absol. Alkohol

und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf  $200^\circ$  1-Phenyl-4-[ $\alpha$ -naphthyl]-pyrazolon-(5)-carbon-säure-(3)-Äthylester (Syst. Nr. 3696). Beim Behandeln mit überschüssigem Phenylhydrazin bildet sich Oxalsäure-bis-phenylhydrazid. — Kaliumsalz  $KC_{16}H_{17}O_5$ . Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Zersetzt sich bei  $220$ — $223^\circ$ . Leicht löslich in warmem absolutem Alkohol, schwerer in Benzol. — Kupfersalz  $Cu(C_{16}H_{17}O_5)_2$ . Krystallisiert aus Äther + Petroläther in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt  $99$ — $100,5^\circ$ , aus Benzol + Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt ca.  $54$ — $56^\circ$ , die an der Luft allmählich Lösungsmittel abgeben und den Schmelzpunkt  $99$ — $100,5^\circ$  annehmen, aus wäbr. Alkohol oder aus Essigester in Krystallen, die sich bei  $80$ — $100^\circ$  verfärben und bei  $198$ — $199^\circ$  schmelzen.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{13}O_5$ .

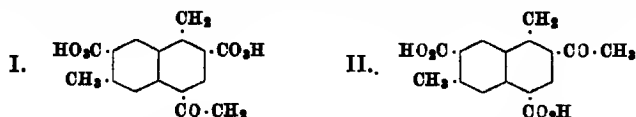
1. **3-Oxo-3- $\alpha$ -naphthyl-propan-dicarbon-säure-(1.1), 2- $\alpha$ -Naphthoyl-äthan-dicarbon-säure-(1.1),  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-isobornsteinsäure**  $C_{15}H_{13}O_5 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Umsetzung von 1-Bromacetyl-naphthalin mit Natrium-malonsäurediäthylester in siedendem Benzol und Kochen des erhaltenen Esters mit alkoh. Natronlauge (KROLLEFFEFFER, SCHÄFER, B. 56, 629; vgl. SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 656). — Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure oder aus Aceton + Chloroform). Zersetzt sich bei  $158^\circ$  (K., SCHÄ.). Unlöslich in Benzol (K., SCHÄ.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\beta$ -[Naphthoyl-(1)]-propionsäure (K., SCHÄ.; vgl. SCHR., M., H.).

2. **3-Oxo-3- $\beta$ -naphthyl-propan-dicarbon-säure-(1.1), 2- $\beta$ -Naphthoyl-äthan-dicarbon-säure-(1.1),  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-isobornsteinsäure**  $C_{15}H_{13}O_5 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des Dimethylesters mit wäbrig-methylalkoholischer Kalilauge (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 657). — Krystalle (aus verd. Methanol). F:  $162^\circ$ . Löst sich in alkoh. Lösung gegen Phenolphthalein als zweibasische, in wäbr. Lösung gegen Methylorange als einbasische Säure titrieren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\beta$ -[Naphthoyl-(2)]-propionsäure. — Kaliumsalz. Krystalle.

Dimethylester  $C_{17}H_{19}O_5 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzung von 2-Chloracetyl-naphthalin mit Natrium-malonsäuredimethylester in siedendem Benzol (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 657). — Krystalle (aus Methanol). F:  $115,5^\circ$ .

### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_5$ .

**1.6-Dimethyl-4 (oder 2) -acetyl-naphthalin-dicarbon-säure-(2.7 oder 4.7)**  $C_{16}H_{14}O_5$ , Formel I oder II. Diese Konstitution kommt der H 8, 881 beschriebenen Verbindung



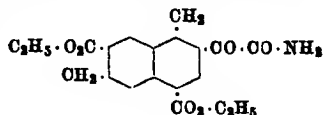
$C_{16}H_{14}O_5$  von LIEBERMANN, TRUCHSÄSS (B. 42 [1909], 1410) zu (FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 200, 203). — B. Durch kurzes Kochen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (L., T., B. 42, 1411; F., J., CH., B. 60, 205). Aus Diäthylxanthophansäure (S. 662) durch Aufbewahren oder Kochen der Lösung in Alkohol und Verseifen des entstandenen dickflüssigen Öls (F., J., CH., B. 60, 203). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $273^\circ$  (L., T.; F., J., CH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; sehr leicht löslich in Alkalien (L., T.). — Gibt bei der Destillation des Calciumsalzes in Luftstrom 1.6-Dimethyl-naphthalin (F., J., CH.). Liefert beim Erhitzen auf  $350^\circ$  1.6-Dimethyl-4 (oder 2) -acetyl-naphthalin-carbonsäure-(2 oder 4 oder 7) (S. 516) (F., J., CH.). Bei der Oxydation mit Permanganat in warmer Sodalösung entsteht 1.6-Dimethyl-naphthalin-tricarbon-säure-(2.4.7) (F., J., CH.). — Kaliumsalz. Nadeln (L., T.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (L., T.).

Monoäthylester  $C_{18}H_{18}O_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch partielle Verseifung des Diäthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, TRUCHSÄSS, B. 42 [1909], 412). — F:  $212$ — $214^\circ$ .

Diäthylester  $C_{20}H_{22}O_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (H 8, 881 als Verbindung  $C_{20}H_{22}O_5$  beschrieben). Zur Konstitution vgl. FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 200. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (F., J., CH.). — B. Neben anderen Produkten beim Veresteren von Äthoxymethylenacetessigester mit Natrium-acetessigester (LIEBERMANN, B. 39 [1906], 2073; F., J., CH., B. 60, 202). Neben geringen Mengen Diäthylxanthophansäure (S. 662) beim Erwärmen von Methenyl-bis-acetessigester (E II 8, 507) mit 1 Mol Natrium-acetessigester oder mit wenig Natriumäthylat auf dem Wasserbad (F., J., CH., B. 60, 204, 205). Neben anderen Produkten durch Behandeln von Diäthylxanthophansäure in Chloroform mit Ozon und Zersetzung des erhaltenen hellgelben Öls mit Wasser (F., J., CH., B. 60, 203). —

Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 97° (L.), 98—99° (F., J., CH.). — Gibt beim Kochen mit 31%iger Salpetersäure in Chloroform eine Verbindung  $C_{20}H_{21}O_5N$  (s. u.), etwas 1,6-Dimethylnaphthalin-tricarbonsäure-(2,4,7)-diäthylester-(4,7) und amorphe Produkte (F., J., CH., B. 60, 207).

Verbindung  $C_{20}H_{21}O_5N$ . Besitzt vielleicht die nebenstehende oder die der Formel I entsprechende analoge Konstitution (FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 201). — B. s.o. — F: 131—132° (F., J., CH., B. 60, 208). Gibt keine Eisenchloridreaktion. — Wird durch Alkalien unter Ammoniakabgabe zu 1,6-Dimethylnaphthalin-tricarbonsäure-(2,4,7) verseift.



Hydrazon des Diäthylesters  $C_{20}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C_{10}H_8(CH_2)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem wäBrigem Alkohol (LIEBERMANN, TRUCHSÄSS, B. 42 [1909], 1412). — Flocken (aus Benzol + Ligroin). F: 127°.

### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_5$ .

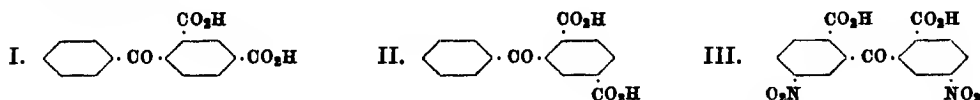
„Dimethylglutarylensäure - phenylcyclopropan - dimethyl-dihydroresorcin-spiran“  $C_{22}H_{20}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot HC \begin{matrix} \diagup C \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{matrix} \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} C(CH_3)_2$ . B. Beim Schütteln von Phenylcyclopropan-bis-dimethyl-dihydroresorcin-spiran (E II 7, 859) mit 5%iger Natronlauge und etwas Alkohol (RADULESCU, GEORGESCU, *Bulet. Cluj* 3, 157; C. 1923 I, 1456). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 143—144°.

## h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$ .

1. **Benzophenon-dicarbonensäure-(2,4)**, **4-Benzoyl-isophthalsäure**  $C_{15}H_{10}O_5$ , Formel I (H 880). B. In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Brom-4-methyl-benzophenon (E II 7, 374) mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Rohr auf 150° und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 200° (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 624). — Läßt sich in ein Anthrachinonderivat überführen (DE D., B.). Überführung in ein Harz durch Kondensation mit m-Kresol: Höchster Farb., D.R.P. 362382; C. 1923 II, 921; *Frdl.* 14, 1161.

Dichlorid  $C_{15}H_8O_5Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(COCl)_2$ . Krystalle. F: 165° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 732).



2. **Benzophenon-dicarbonensäure-(2,5)**, **Benzoyltterephthalsäure**  $C_{15}H_{10}O_5$ , Formel II (H 881). B. Durch Oxydation von 2,5-Dimethyl-diphenylmethan mit Chromschwefelsäure (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 732). Bei der Oxydation von 5-Methyl-3-phenylhydrindon-(1) mit Permanganat in verd. Sodalösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 287).

3. **Benzophenon-dicarbonensäure-(2,2')**  $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 881). B. Durch Oxydation von 3-o-Tolyl-hydrindon-(1) mit Salpetersäure bei 190° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 290).

5,5'-Dinitro-benzophenon-dicarbonensäure-(2,2')  $C_{15}H_8O_5N_2$ , Formel III. B. Durch aufeinanderfolgende Oxydation von 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethyl-diphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig und mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* 117, 527). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 300° noch nicht.

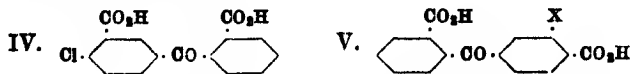
4. **Benzophenon-dicarbonensäure-(2,3')**  $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

4'-Chlor-benzophenon-dicarbonensäure-(2,3')  $C_{15}H_9O_5Cl$ , Formel IV auf S. 618. Diese Konstitution kommt der H 883; E I 422 als 3'-Chlor-benzophenon-dicarbonensäure-(2,4') beschriebenen Verbindung zu (I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frdl.* 19, 1917).

4'(oder 3')-Brom-benzophenon-dicarbonensäure-(2,3' oder 2,4')  $C_{15}H_9O_5Br$  s. S. 618.

5. **Benzophenon-dicarbonensäure-(2,4')**  $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 882). B. Durch Oxydation von 2'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) mit Permanganat

in alkal. Lösung (CLAR, JOHN, HAWRAN, B. 62, 945). Bei der Oxydation von 3-p-Tolyl-hydrindon-(1) oder von 4-p-Tolyl-tetralon-(1) mit Salpetersäure bei 190° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 292, 296). — F: 241° (v. B., M., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen orangefarbt (C., J., H.).



3'-Fluor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4')  $C_{15}H_9O_5F$ , Formel V (X = F)<sup>1</sup>. B. Durch Oxydation von 3'-Fluor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)(?) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HAHN, REID, Am. Soc. 46, 1648). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). Sintert bei 175°; F: 183—184°.

3'-Chlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4')  $C_{15}H_9O_5Cl$ , Formel V (X = Cl). Die H 883; E I 422 so formulierte Verbindung war 4'-Chlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.3') (I. G. Farbenind., D.R.P. 556161; *Frdl.* 19, 1917). — B. 3'-Chlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4') entsteht bei der Oxydation von 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit alkal. Permanganat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 556161). — Nadeln (aus Eisessig). F: 228° bis 230°. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf dem Dampfbad 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2).

3.4.5.6-Tetrachlor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.4')  $C_{15}H_6O_5Cl_4 = HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Permanganat in Sodalösung auf dem Wasserbad (ECKERT, ENDLER, J. pr. [2] 102, 337). — Krystalle (aus Alkohol). F: 280°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 140° 5.6.7.8-Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure-(2).

4' (oder 3')-Brom-benzophenon-dicarbonssäure-(2.3' oder 2.4')  $C_{15}H_9O_5Br = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 4' (oder 3')-Brom-3' (oder 4')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HELLER, MÜLLER-BARDORFF, B. 58, 498). — Prismen (aus Aceton + Petroläther + Chloroform). F: 196° bis 197°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf 125° 3-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(2).

6. Benzophenon-dicarbonssäure-(4.4')  $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 883; E I 422). B. Durch Oxydation von Di-p-tolyl-methan (vgl. H 883) mit Chromtrioxyd in Eisessig oder mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, Soc. 117, 521). — Gibt bei der Kalischmelze Terephthalsäure und Benzoesäure.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$ .

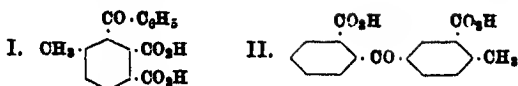
1. Desoxybenzoin-dicarbonssäure-(2.2')  $C_{15}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 885). B. Durch längeres Kochen von 3-[ $\alpha$ -Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid (Syst. Nr. 2619) oder der entsprechenden Bromverbindung mit wässrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 47, 57). Durch Einw. von überschüssigem Kaliumcarbonat auf 3-[2-Carbomethoxy-benzyliden]-phthalid (Syst. Nr. 2619) (R., M., *Helv.* 5, 32; vgl. EHRHARD, B. 24 [1891], 2821). Neben wenig Dihydrodiphthalyl durch langes Kochen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-dibenzyl-dicarbonssäure-(2.2')-dimethylester mit Kaliumcarbonat in 50%igem Alkohol (R., M., *Helv.* 5, 56). — Sintert im auf 160° vorgeheizten Bad von 180° an, schmilzt bei 193° (Zers.), wird wieder fest, sintert von 216° an wieder und ist bei 245° vollständig geschmolzen (R., M., *Helv.* 5, 35). Bei 20° enthalten 100 g wässr. Lösung 0,046 g; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (R., M., *Helv.* 5, 56). — Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort (R., M., *Helv.* 5, 56). Umwandlung in Dihydrodiphthalyl (vgl. H 885) erfolgt auch bei kurzem Erhitzen auf 180° oder beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (R., M., *Helv.* 5, 56, 57). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgendem Umsetzen mit Methanol 3-[2-Carbomethoxy-benzyliden]-phthalid (R., M., *Helv.* 5, 58). Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 3-Phenyl-1-[2-carboxy-benzyl]-phthalazon-(4) (Syst. Nr. 3696); reagiert analog mit Somicarbazid (R., M., *Helv.* 5, 57, 58). —  $BaC_{15}H_{10}O_5$  (R., M., *Helv.* 5, 49).

<sup>1</sup> Die Formulierung als 4'-Fluor-benzophenon-dicarbonssäure-(2.3') ist wahrscheinlicher (vgl. z. B. SCHIEMANN, B. 62, 1797) (BEILSTEIN-Redaktion).

**2. 6-Methyl-benzophenon-dicarbonensäure-(2,3), 4-Methyl-3-benzoyl-phthalsäure**  $C_{16}H_{12}O_5$ ,

Formel I. B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin mit

Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (DZIEWONSKI, RITT, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 189; C. 1927 II, 1568). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $184^{\circ}$  unter Anhydridbildung. — Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Anthracen.



**3. 4'-Methyl-benzophenon-dicarbonensäure-(2,3')**  $C_{16}H_{12}O_5$ , Formel II. B. Beim Kochen von 4'-Methyl-3'-cyan-benzophenon-carbonsäure-(2) mit 30%iger Kalilauge (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 620). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $216^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzophenon-tricarbonensäure-(2,3',4').

Dimethylester  $C_{18}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Tafeln. F:  $94^{\circ}$  (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 621).

**4'-Methyl-3'-cyan-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Umsetzung von diazotierter 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 620). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $194^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf  $200^{\circ}$  Benzophenon-tricarbonensäure-(2,3',4'). —  $Cu(C_{16}H_{10}O_3N)_2$ .

**4'-Methyl-3'-cyan-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{17}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und methylalkoholischer Salzsäure (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 620). — Tafeln. F:  $87,5^{\circ}$ .

**4'-Methyl-2,3'-dicyan-benzophenon**  $C_{16}H_{10}ON_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. In geringer Menge durch Einw. von 2-Brom-benzoylchlorid auf 2-Brom-toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Rohr auf  $150^{\circ}$  (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 626). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $110^{\circ}$ . — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Rohr auf  $200^{\circ}$  Benzophenon-tricarbonensäure-(2,3',4').

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_5$ .

**1. 3-Oxo-2,3-diphenyl-propan-dicarbonensäure-(1,1),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-isobornsteinsäure, Desylmalonsäure**  $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure, Desylcyanessigsäure  $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch Hydrierung von Desylidencyanessigsäure bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in neutraler wäßriger Lösung (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 324, 334). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $190^{\circ}$  (Zers.). — Das Natriumsalz ist außerordentlich schwer löslich in Wasser.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-methylester, Desylcyanessigsäure-methylester  $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Hydrierung von Desylidencyanessigsäure-methylester bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 334). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $118^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in Diäthylamin oder Piperidin unter Orangefärbung und Bildung einer bei  $152^{\circ}$  schmelzenden Verbindung.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-äthylester, Desylcyanessigsäure-äthylester  $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 334). Entsteht ferner beim Aufbewahren von ms-Bromdesoxybenzoin mit Natriumcyanessigester in Alkohol (B., *J. pr.* [2] 120, 335). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F:  $83^{\circ}$ . — Löst sich in Diäthylamin oder Piperidin unter Orangefärbung und Bildung einer bei  $150^{\circ}$  schmelzenden, nahezu farblosen Verbindung  $C_{18}H_{15}O_3N$ .

**2. 3-Oxo-2-phenyl-3-[2-carboxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[2-carboxy-benzoyl]-propionsäure**  $C_{17}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 2-Phenyl-indandion-(1,3)-essigsäure-(2) oder deren Ester mit starker Kalilauge (RADULESCU, GEORGHIU, *B.* 60, 190). — F:  $169-171^{\circ}$ . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Schmelzen oder Umkrystallisieren aus Eisessig in ein Gemisch der stereoisomeren Dilactone der  $\gamma,\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[2-carboxy-phenyl]-buttersäure (Syst. Nr. 2768) über.

<sup>1)</sup> Oder 3'-Methyl-2,4'-dicyan-benzophenon? (BEILSTEIN-Redaktion). Neuere Literaturangaben fehlen.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{16}O_6$ .

**4-Oxo-2.4-diphenyl-butan-dicarbonensäure-(1.1), 2-Phenyl-3-benzoylpropan-dicarbonensäure-(1.1),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -phenacyl-isobornsteinsäure, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure**  $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$  (H 886; E I 423). Geht beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Benzol auf 70° in ein Anhydrid<sup>1)</sup> (Syst. Nr. 2498) über (MANNICH, BUTZ, B. 62, 457).

E I 423, Z. 1 v. u. statt „Am. Soc. 46“ lies „Am. Soc. 41“.

**Monomethylester,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carbomethoxy-buttersäure**  $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei mehrtägigem Aufbewahren von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit Eisessig-Schwefelsäure (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, Am. Soc. 44, 2542). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 160° langsam, bei 180° lebhaft unter Bildung von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure-methylester.

**Dimethylester**  $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (E I 424). B. Bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-amid (s. u.) (KOHLEB, SOUTHER, Am. Soc. 44, 2907). Aus 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester beim Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (K., GRAUSTEIN, MERRILL, Am. Soc. 44, 2544).

**Monoäthylester,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carbäthoxy-buttersäure**  $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-anhydrid<sup>1)</sup> (Syst. Nr. 2498) mit absol. Alkohol (MANNICH, BUTZ, B. 62, 458). Durch partielle Verseifung des Diäthylesters (E I 424) (M., B.). — Krystalle (aus Methanol). F: 122°.

**Monoamid,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carboxy-butyramid**  $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-anhydrid<sup>1)</sup> in Benzol (MANNICH, BUTZ, B. 62, 458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (Zers.).

**Mononitril,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure**  $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, Am. Soc. 44, 2543). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 160° (unter geringer Zersetzung). — Liefert beim Erhitzen auf 200°  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-butyronitril.

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester**  $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine auf 50° erwärmte Lösung von Benzylidenacetophenon und Cyanessigsäuremethylester in absol. Methanol langsam mit Natriummethylat-Lösung bis zur alk. Reaktion und kocht 1 Stde. (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, Am. Soc. 44, 2541). — Prismen (aus Äther). F: 76°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit Eisessig-Schwefelsäure  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carbomethoxy-buttersäure. Beim Sättigen der konz. Lösung in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff entsteht 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester. Liefert mit Brom bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform im Sonnenlicht  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester, geringere Mengen eines nicht näher beschriebenen isomeren Monobromderivats und wenig  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester. Beim Behandeln mit Brom in heißem Eisessig erhält man 6-Brom-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. Nr. 3266) und geringe Mengen  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester. Gibt beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung hauptsächlich  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure, mit wäBrig-methylalkoholischer Kallauge bei Zimmertemperatur hauptsächlich Bis- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-cyanessigsäure-methylester.

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester**  $C_{20}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPF, HROKENDORN, Helv. 9, 988). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart eines Nickelkatalysators in Essigester + verd. Alkohol  $\alpha$ -Aminomethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure-äthylester und 2.4-Diphenylpiperidin-carbonsäure-(5)-äthylester.

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-amid**  $C_{18}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Zusatz von wenig Natriummethylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von Benzylidenacetophenon und Cyanaacetamid in absol. Methanol (KOHLEB, SOUTHER, Am. Soc. 44, 2906). In geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester (K., S., Am. Soc. 44, 2907). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 161—163° (K., S.). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff,

<sup>1)</sup> Vgl. die Anm. auf S. 610.



ziemlich schwer in Methanol und Aceton (K., S.). — Gibt mit 1 Mol Brom bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform 3-Brom-6-oxo-2.4-diphenyl-5-cyan-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin; in Riessig-Lösung entsteht außerdem 3-Brom-6-oxo-2.4-diphenyl-5-cyan-pyridin; Behandlung mit überschüssigem Brom in heißem Tetrachlorkohlenstoff ergibt 3.5-Dibrom-6-oxo-2.4-diphenyl-5-cyan-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (K., S., *Am. Soc.* 44, 2913, 2914). Wird durch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (K., S., *Am. Soc.* 44, 2907) und durch Acetylchlorid (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1738) in 6-Oxo-2.4-diphenyl-5-cyan-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin übergeführt. Beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure bildet sich 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-amid (K., S., *Am. Soc.* 44, 2908). Gibt bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure  $[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester (K., S., *Am. Soc.* 44, 2907).

**$[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dinitril, 2-Phenyl-3-benzoyl-1.1-dicyan-propan,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-butyrnitril**  $C_{18}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Aus Benzylidenacetophenon und Malonitril bei Gegenwart von wenig Natriummethylat in Methanol (KOHLEB, SOUTHER, *Am. Soc.* 44, 2907). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 125—126°. Schwer löslich in Äther und Methanol, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in kaltem Chloroform. — Gibt mit 1 Mol Brom in Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform  $[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-brommalonsäure-dinitril, mit überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff 3.6-Dibrom-2.4-diphenyl-5-cyan-pyridin (K., S., *Am. Soc.* 44, 2913). Beim Sättigen der Lösung in Chloroform mit Chlorwasserstoff bilden sich 2.4-Diphenyl-5-cyan-piperidin-(6) und 6-Chlor-2.4-diphenyl-5-cyan-pyridin (K., S., *Am. Soc.* 44, 2909). Gibt beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-amid (K., S., *Am. Soc.* 44, 2908). Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge 6-Methoxy-2.4-diphenyl-5-cyan-pyridin und andere Produkte; reagiert analog mit äthylalkoholischer Kalilauge (K., S., *Am. Soc.* 44, 2911).

**$[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-cyanessigsäure-methylester,  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester**  $C_{19}H_{16}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Umsetzung von 4'-Chlor-chalkon  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$  mit Cyanessigsäuremethylester in siedendem absolutem Methanol bei Gegenwart von wenig Natriummethylat (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2542). — Nadeln (aus Methanol). F: 126°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit der berechneten Menge Chlor in Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff bei 0° zwei stereoisomere  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester (F: 106° und 80°) (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2552). Liefert mit Brom bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform im Sonnenlicht zwei stereoisomere  $[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-bromcyanessigsäure-methylester (F: 123° und 91—92°) und geringe Mengen eines höherschmelzenden Produkts; Einw. von Brom in heißem Eisessig ergibt 6-Brom-4-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester; beim Behandeln einer Lösung in methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure mit überschüssigem Brom bildet sich  $\alpha, \gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2550, 2551, 2552). Beim Sättigen einer Lösung in Chloroform mit Bromwasserstoff bildet sich 6-Oxo-4-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2545).

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester**  $C_{18}H_{15}O_3NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4) \cdot CCl(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit der berechneten Menge Chlor in Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2552). — Prismen (aus Methanol). F: 106°. — Beim Sättigen der Lösung in Chloroform mit Bromwasserstoff und nachfolgenden Kochen entsteht 5-Chlor-6-oxo-4-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (?). Gibt beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol 2-Phenyl-3-[4-chlor-benzoyl]-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 132° (S. 626).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Tafeln (aus Methanol). F: 80° (KOHLEB, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2552). — Beim Sättigen der Lösung in Chloroform mit Bromwasserstoff und nachfolgenden Kochen entsteht 3-Brom-6-oxo-4-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. Nr. 3366). Liefert beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol 2-Phenyl-3-[4-chlor-benzoyl]-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 132° (S. 626).

**3-Brom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester,  $[\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester**  $C_{20}H_{16}O_6Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Die E I 424 als höherschmelzende Form bezeichnete Verbindung (F: 113°)

wird von KOHLER (*Am. Soc.* 44, 842, 846) als [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-brommalonsäure-dimethylester (s. u.) angesehen.

a) Bei 102° schmelzende Form (E I 424 als niedrigerschmelzende Form mit dem Schmelzpunkt 87° beschrieben). F: 102° (KOHLER, *Am. Soc.* 44, 842). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 190–200° unter Bildung von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester und  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\gamma$ -butyrolacton- $\alpha$ -carbonsäure-methylester; die letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen auf ca. 150° unter 8 mm Druck (K., *Am. Soc.* 44, 845). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Chloroform höherschmelzenden [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-brommalonsäure-dimethylester (S. 623) und wenig [ $\beta$ , $\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester (K., *Am. Soc.* 44, 842, 845). Gibt beim Behandeln mit Kaliumrhodanid in Methanol zwei (nicht näher beschriebene) isomere Cyclopropanderivate und geringe Mengen [ $\beta$ -Rhodan- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester (S. 780) (K., *Am. Soc.* 44, 844).

b) Bei 76–77° schmelzende Form. B. Neben [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung von [ $\beta$ , $\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Kaliumjodid und etwas Eisessig (KOHLER, *Am. Soc.* 44, 845). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 76–77°. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Methanol 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.1)-dimethylester vom Schmelzpunkt 72°. Liefert beim Erhitzen auf ca. 150° unter 8 mm Druck  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\gamma$ -butyrolacton- $\alpha$ -carbonsäure-methylester.

Ein [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester, dessen Schmelzpunkt nicht angegeben ist, entsteht beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 3-Brom-6-oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester mit Bromwasserstoff (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2545).

1-Brom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbon-säure-(1.1)-dimethylester, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-brommalonsäure-dimethylester  $C_{20}H_{19}O_5Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Diese Konstitution wird der E I 424 als höherschmelzende Form des [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylesters bezeichnet. Verbindung zuerteilt (KOHLER, *Am. Soc.* 44, 842, 846). — Zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf 200° bis 225° unter Bildung von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dimethylester und wenig Benzalacetophenondibromid und Malonsäure-dimethylester.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-bromcyanessigsäure-methylester  $C_{17}H_{15}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Als Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform im Sonnenlicht (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2549). — Tafeln (aus Methanol). F: 130°. Leicht löslich in Methanol. — Gibt beim Erhitzen über 200° oder beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol 2-Phenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 178–180°. Liefert mit der berechneten Menge Brom in siedendem Chloroform  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester. Beim Sättigen der Lösung in Chloroform oder Eisessig mit Bromwasserstoff entsteht 6-Brom-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester.

1-Brom-2-phenyl-3-benzoyl-1.1-dicyan-propan, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-brommalonsäure-dinitril,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-butyronitril  $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CN)_2$ . B. Bei der Einw. von Brom auf [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\beta$ -äthyl]-malonsäure-dinitril bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform (KOHLER, SOUTHER, *Am. Soc.* 44, 2913). — Nadeln (aus Methanol). F: 126–127°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Methanol. — Spaltet beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff ab.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)- $\beta$ -äthyl]-bromcyanessigsäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_5NClBr = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form und geringen Mengen anderer Produkte durch Einw. von Brom auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform im Sonnenlicht (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2550). — Prismen (aus Methanol). F: 123°. Schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Beim Sättigen der Lösung in Chloroform mit Bromwasserstoff entsteht 6-Brom-4-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester neben anderen Produkten. Gibt beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol 2-Phenyl-3-[4-chlor-benzoyl]-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 132° (S. 628).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. — Tafeln (aus Methanol, Äther oder Petroläther). F: 91–92° (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2550). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Reagiert mit Kaliumacetat in Methanol wie die höherschmelzende Form.

**3.3-Dibrom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonensäure-(1.1)-dimethylester**, [ $\beta$ , $\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester  $C_{20}H_{18}O_6Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Neben überwiegenden Mengen der höherschmelzenden Form des [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester] beim Erwärmen des [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester] vom Schmelzpunkt 102° mit Brom in Chloroform (KOHLER, *Am. Soc.* 44, 842, 845). — Tafeln. F: 126°. — Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid und wenig Eisessig in Methanol [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 76—77° und [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester].

**1.3-Dibrom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonensäure-(1.1)-dimethylester**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester  $C_{20}H_{18}O_6Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .

Höhschmelzende Form (E I 425). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner neben höherschmelzendem  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carbomethoxy-butyramid beim Sättigen einer Lösung von 3.5-Dibrom-6-oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester in trockenem Methanol mit Bromwasserstoff (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2547). — Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid in Alkohol höherschmelzenden 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-dimethylester (K., *Am. Soc.* 44, 842; vgl. K., CONANT, *Am. Soc.* 89 [1917], 1413).

**1.3-Dibrom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonensäure-(1.1)-methylester-amid**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-methylester-amid,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -carbomethoxy-butyramid  $C_{19}H_{17}O_5NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ .

a) Höhschmelzende Form. *B.* Neben höherschmelzendem [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-dimethylester] beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 3.5-Dibrom-6-oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester mit Bromwasserstoff (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2547). — Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei ca. 180° unter Bildung von 4-Brom-5-oxo-3-phenyl-2-benzoyl-4-cyan-tetrahydrofuran. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben 3.5-Dibrom-6-oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester bei der Bromierung von 5-Brom-6-oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester in Chloroform (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2547). — Nadeln (aus Methanol). F: ca. 140° (Zers.). Sehr viel leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Gibt bei der thermischen Zersetzung ebenfalls 4-Brom-5-oxo-3-phenyl-2-benzoyl-4-cyan-tetrahydro-furan.

**1.3-Dibrom-2-phenyl-3-benzoyl-1-cyan-propan-carbonsäure-(1)-methylester**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-methylester,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester  $C_{19}H_{17}O_5NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CN) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben überwiegenden Mengen anderer Produkte durch Einw. von Brom auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bei Gegenwart von Kaliumacetat in Chloroform im Sonnenlicht oder in heißem Eisessig (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2549, 2551). Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit der berechneten Menge Brom in Chloroform (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2550). — Nadeln (aus Methanol). F: 177—179°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Ziemlich schwer löslich in siedendem Methanol. — Gibt beim Schütteln mit Kaliumjodid und Quecksilber in Methanol 2-Phenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 110° (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2554).

**1.3-Dibrom-2-phenyl-3-[4-chlor-benzoyl]-1-cyan-propan-carbonsäure-(1)-methylester**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)- $\alpha$ - $\beta$ -malonsäure-methylester,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester  $C_{19}H_{14}O_5NClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4) \cdot CBr(CN) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester in mit Bromwasserstoff gesättigtem Methanol im Sonnenlicht (KOHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in Methanol 2-Phenyl-3-[4-chlor-benzoyl]-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 180° (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2555).

## 5. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_6$ .

1. **2-Oxo-3.3-dibenzyl-propan-dicarbonensäure-(1.1), Dibenzylacetylmalonsäure**  $C_{19}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ .

[Bis-(2-nitro-benzyl)-acetyl]-malonsäure-diäthylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylacetylmalonsäure-diäthylester  $C_{23}H_{22}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 2.2'-Dinitro-dibenzylacetylchlorid (E II 9, 477) und Natriummalonester in Benzol bei Zimmertemperatur (GABRIEL, WOLTER, *B.* 56, 2446). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°. Gibt mit Eisenchlorid in

Alkohol eine dunkelrote Färbung. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-nitro-benzyl]-acetone. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 2-Methyl-3-[2-amino-benzyl]-chinolin.

**2. 3-Phenyl-4-benzoyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure,  $\alpha$ - $[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-isobornsteinsäure**  $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

Dimethylester  $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Methylmalonsäure-dimethylester mit Benzalacetophenon in Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 843). — Nadeln (aus Methanol). F: 121—122°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester  $C_{21}H_{19}O_5Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . B. Beim Aufbewahren von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2542). Durch Anlagerung von Methylmalonsäure-dimethylester an 4'-Chlor-chalkon  $C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$  in Natriummethylat-Lösung (K., G., M.). — F: 106°.

Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-methylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester  $C_{20}H_{18}O_5NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Umsetzung von 4'-Chlor-chalkon  $C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$  mit  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-methylester in Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2542). — Tafeln (aus Methanol). F: 108°.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. — Tafeln (aus Methanol). F: 92° (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2542).

Beide Formen geben beim Aufbewahren mit methylalkoholischer Salzsäure Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester (K., G., M.).

Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester  $C_{21}H_{19}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Methylmalonsäure-dimethylester mit 4'-Brom-chalkon  $C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$  in Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 843). — Nadeln (aus Methanol). F: 89°.

**4-Brom-3-phenyl-4-benzoyl-butan-dicarbonsäure-(2.2)-dimethylester, Methyl- $[\beta$ -brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester**  $C_{21}H_{19}O_5Br = C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von Methyl- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder in mit Bromwasserstoff gesättigtem Methanol im Sonnenlicht (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 844). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 156—157°; zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 190°. Schwer löslich in Äther, löslich in Methanol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich in Chloroform. — Gibt beim Erhitzen  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\gamma$ -butyrolacton- $\alpha$ -carbonsäure-methylester (K., *Am. Soc.* 44, 846).

**4-Brom-3-phenyl-4-[4-brom-benzoyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2)-dimethylester, Methyl- $[\beta$ -brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-brom-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester**  $C_{21}H_{19}O_5Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4) \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 844). — Nadeln (aus Methanol). F: 140°.

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{20}O_5$ .

**4-Oxo-2.6-diphenyl-hexan-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester,  $[\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -hydrocinnamoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester**  $C_{22}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$ . B. Bei längerer Einw. von Malonsäuredimethylester auf  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -benzyliden-aceton bei Gegenwart von wenig Natriummethylat in Methanol bei 0° (KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1272). — Kristalle (aus Methanol). F: 57°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Kochen mit Methanol in Gegenwart geringer Mengen einer Base leicht Malonsäuredimethylester ab.

### i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_5$ .

**$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure, Desyildenmalonsäure-mononitril, Desyildencyanessigsäure**  $C_{17}H_{16}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Methyl- oder Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BACHER, *J. pr.* [2] 120, 333). — Benzolhaltige Kristalle

(aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 118°, benzolfrei bei 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzil. Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in neutraler wäßriger Lösung Desylcyanessigsäure.

**Methylester**  $C_{16}H_{12}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Benzil mit 2 Mol Cyanessigsäure-methylester in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin auf 70° (BACHÉB, *J. pr.* [2] 120, 332). — Krystalle (aus Methanol). F: 125°. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol Desylcyanessigsäure-methylester.

**Äthylester**  $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BACHÉB, *J. pr.* [2] 120, 331). Entsteht ferner beim Kochen von Benzil mit Bromcyanessigeste und verkupferten Zink in Benzol (*B., J. pr.* [2] 120, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Gibt bei der Oxydation Benzil. Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol Desylcyanessigsäure-äthylester.

## 2. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_5$ .

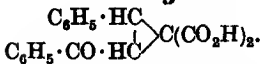
1. **3-Phenyl-2-benzoyl-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.1)**, [ **$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-vinyl**]-malonsäure  $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

[ **$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-vinyl**]-cyanessigsäure-methylester,  **$\beta$ -Benzyliden- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyanpropionsäure-methylester**  $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Magnesiummethyleat-Lösung auf 2-Phenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester vom Schmelzpunkt 178—180° und vom Schmelzpunkt 106° bei Zimmertemperatur (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1533). — Prismen (aus Methanol). F: 104°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton Benzoesäure.

2. **Acetyl-dibenzoyl-essigsäure**,  **$\alpha, \alpha$ -Dibenzoyl-acetessigsäure**  $C_{18}H_{14}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{20}H_{16}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 889). Ist als  $\beta$ -Benzoyloxy- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CO \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$  zu formulieren (v. AUWERS, *B.* 65 [1932], 1562; vgl. BERNHARD, *A.* 282 [1894], 185, 187).

3. **2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)**  $C_{18}H_{14}O_5 =$



**Dimethylester**  $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_2(C_6H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .

a) Höherschmelzende Form (E I 429). *B.* Aus höherschmelzendem 1,3-Dibrom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonsäure-(1,1)-dimethylester durch Einw. von Kaliumjodid in siedendem Alkohol (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 842; vgl. K., CONANT, *Am. Soc.* 39 [1917], 1413). Das von KÖHLER (*Am.* 46 [1911], 485; K., CONANT, *Am. Soc.* 39, 1413; E I 429) als höherschmelzender  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-propan- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäuredimethylester angesehene Ausgangsmaterial hatte nicht diese Konstitution (s. S. 621) (K., *Am. Soc.* 44, 842).

b) Niedrigerschmelzende Form (E I 429). *B.* Aus 3-Brom-2-phenyl-3-benzoyl-propan-dicarbonsäure-(1,1)-dimethylester vom Schmelzpunkt 76—77° (S. 622) beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol (KÖHLER, *Am. Soc.* 44, 842, 845). Über die von KÖHLER, CONANT (*Am. Soc.* 39 [1917], 1413) als stereoisomere  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-propan- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure-dimethylester angesehenen Ausgangsstoffe vgl. S. 621.

**Mononitril**, **2-Phenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)**  $C_{18}H_{12}O_3N =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \end{array} \rangle C(CN) \cdot CO_2H$$

*B.* Aus dem Methylester vom Schmelzpunkt 106° durch Lösen in feuchtem Äther und Schütteln mit Natriummethylat (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2554). — Prismen. F: ca. 230° (Zers.).

**Methylester-nitril**, **2-Phenyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester**  $C_{19}H_{14}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_2(C_6H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

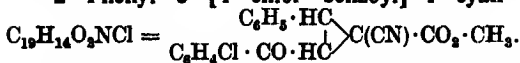
a) Bei 178—180° schmelzende Form. *B.* Aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyanbuttersäure-methylester beim Erhitzen über 200° oder beim Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2554). — Prismen. F: 178—180°

(K., G., M.). Sehr schwer löslich in Methanol und Äther (K., G., M.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in wäbr. Methanol + Methylacetat  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäuremethyl ester (K., G., M.). Gibt bei der Einw. von Magnesiummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur  $\beta$ -Benzyliden- $\beta$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-methylester (K., ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1533).

b) Bei 106° schmelzende Form. *B.* Neben der bei 178—180° schmelzenden Form bei der Einw. von Kaliumacetat in siedendem Methanol auf die öligen Nebenprodukte, die bei der Bromierung von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester in Chloroform entstehen (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2554). — Nadeln oder Prismen. F: 106° (K., G., M.). Leicht löslich in Methanol (K., G., M.). — Verhält sich gegen Zinkstaub (K., G., M.) und gegen Magnesiummethylat-Lösung (K., ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1534) wie die bei 178—180° schmelzende Form.

c) Bei 110° schmelzende Form. *B.* Beim Schütteln von  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit Kaliumjodid und Quecksilber in Methanol (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2554). — Nadeln (aus Methanol). F: 110°. — Verhält sich bei der Reduktion mit Zinkstaub wie die beiden Stereoisomeren.

### 2 - Phenyl - 3 - [4 - chlor - benzoyl] - 1 - cyan - cyclopropan - carbonsäure - (1) - methylester



a) Bei 180° schmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mit Kaliumjodid in Methanol (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2555). — Nadeln. F: 180°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Geht bei mehrtägigem Aufbewahren mit Kaliumacetat in absol. Methanol in die bei 132° schmelzende Form über. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Methanol + Methylacetat  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester.

b) Bei 132° schmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Entsteht ferner bei der Einw. von Kaliumacetat auf höherschmelzenden oder niedrigerschmelzenden  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester in Methanol (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2555). — Krystalle (aus Methanol). F: 132°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester.

2 - Phenyl - 3 - [4 - brom - benzoyl] - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.1)  $C_{18}H_{13}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_2(C_6H_5)(CO_2H)_2$  (E I 430). Bei der thermischen Zersetzung bilden sich außer den im Ergänzungswerk I genannten Reaktionsprodukten auch geringe Mengen 5-Oxo-2-[4-brom-phenyl]-4-benzal-dihydrofuran (E I 17, 212) und andere Produkte (KÖHLER, HILL, BIGELOW, *Am. Soc.* 89 [1917], 2414).

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_5$ .

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-vinylessigsäure-methylester,  $\beta$ -[ $\alpha$ -Carbomethoxy- $\alpha$ -cyan-äthyl]-chalcon  $C_{20}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Phenyl-benzoyl-acetylen auf  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-methylester bei Gegenwart von wenig Natriummethylat in Methanol, anfangs bei Siedetemperatur (KÖHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 748, 751). — Nadeln (aus Methanol). F: 70°.

### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_5$ .

1. 2.6-Diphenyl-hexen-(5)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.1), [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cinnamoyl-äthyl]-malonsäure  $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot H)_2$ .

Dimethylester  $C_{22}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen von Dibenzylidenaceton mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Piperidin in Methanol (KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1271). — Nadeln (aus Methanol). F: 108°. — Wandelt sich in kalter methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder in geringerer Menge bei längerem Kochen in Gegenwart von Piperidin in Methanol in 2.6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (S. 627) um; im letzten Fall entsteht auch Dibenzylidenaceton. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzoesäure und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxylglutarsäure- $\alpha$ -methylester. Gibt mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart geringer Mengen Natriummethylat in Methanol bei 0° 2.6-Diphenyl-heptanon-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.7.7)-tetramethylester.

Diäthylester  $C_{24}H_{26}O_6 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (E I 432). *B.* Bei der Umsetzung von Dibenzylidenaceton mit Malonester bei Gegenwart von etwas Piperidin in siedendem absolutem Alkohol (BORSCH, A. 375 [1910], 171; KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1273), neben etwas 2.6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (K., D.).

2. 2,6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)  $C_{26}H_{18}O_6 =$ 

$OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Verseifen des Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1271). — Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus Wasser). Wird bei 75–100° wasserfrei. Schmilzt bei ca. 100°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei ca. 150° (Zers.). Die wasserfreie Säure ist mäßig löslich in Äther und siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 170° unter vermindertem Druck 2,6-Diphenyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1). — Kaliumsalz. Krystallinisch.

Dimethylester  $C_{24}H_{20}O_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch Schütteln von Dibenzyliden-aceton mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (KOHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1270). Aus  $[\alpha\text{-Phenyl-}\beta\text{-cinnamoyl-}\beta\text{-methyl-}\beta\text{-malonsäure-dimethylester}$  beim Eintragen in kalte methylalkoholische Natriummethylat-Lösung (K., D., *Am. Soc.* 46, 1272). — Prismen (aus Methanol). F: 135°.

Diäthylester  $C_{24}H_{26}O_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch Einw. von Dibenzyliden-aceton auf Malonester in Natriumäthylat-Lösung, anfangs bei Siedetemperatur (KOHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1273). Eine weitere Bildung s. S. 628 im Artikel  $[\alpha\text{-Phenyl-}\beta\text{-cinnamoyl-}\beta\text{-methyl-}\beta\text{-malonsäure-diäthylester}$ . — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°.

Mononitril, 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)  $C_{20}H_{17}O_3N =$   
 $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verseifen von höherschmelzendem 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1022). — Nadeln oder Prismen mit 1  $C_3H_8O$  (aus Aceton + Petroläther). Schmilzt bei ca. 185° unter Zerfall in 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4) und Kohlendioxyd.

Methylester-nitril, 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester  $C_{21}H_{19}O_3N = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Bei 1 $\frac{1}{2}$ –2-stdg. Schütteln von Dibenzylidenaceton mit Cyanessigsäure-methylester bei Gegenwart von Natronlauge in Methanol (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1021). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 146°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Beständig gegen Permanganat. Wird der äther. Lösung durch  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Additionsverbindung entzogen.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. Aus Dibenzylidenaceton und Cyanessigsäure-methylester in Methanol bei Zugabe einiger Tropfen Natriummethylat-Lösung in der Wärme (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1020), bei Zugabe von wenig wässriger Natronlauge in der Kälte und sofortiger Aufarbeitung (K., H.) und beim Kochen in Gegenwart von wenig Piperidin (K., DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1273). — Krystallfäden (aus Methanol). F: 137–138° (K., H.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und kaltem Methanol (K., H.). — Längere Einw. von wässr. Natronlauge bewirkt Umwandlung in die höherschmelzende Form (K., H.).

4,4-Dimethoxy-2,6-diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-carbonsäure-(1)-methylester  $C_{23}H_{25}O_4N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von höherschmelzendem 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester unter Eiskühlung (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1021). — Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 181°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Methanol.

4,4-Diäthoxy-2,6-diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-carbonsäure-(1)-methylester  $C_{25}H_{29}O_4N = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1022). Entsteht ferner beim Kochen von höherschmelzendem 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester mit Orthoameisensäure-äthylester in Gegenwart von Ammoniumchlorid in absol. Alkohol (K., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151–152°; der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren.

Oxim des 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylesters  $C_{21}H_{25}O_3N_2 = \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus höherschmelzendem 2,6-Diphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester und Hydroxylamin-hydrochlorid in kalter wässrig-methylalkoholischer Natronlauge (KOHLER, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1021). — Tafeln (aus Methanol). F: 190°. Mäßig löslich in Äther und Methanol.

**k) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_5$ .****1. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{10}O_5$ .**

**1.3-Dioxo-2-[2-carboxy-benzoyl]-hydrinden, 2-[2-Carboxy-benzoyl]-indandion-(1.3), Phthaloylsäure-indandion  $C_{17}H_{10}O_5$  =**

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H$ . B. Durch Erwärmen von 3-[Indandion-(1.3)-yliden-(2)]-

phthalimidin  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C} : \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$  (Syst. Nr. 3237) mit 15%iger Natronlauge (WISLICHENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 286). — Braune Krystalle mit 1  $CH_3 \cdot OH$  (aus Methanol); gibt das Lösungsmittel im Vakuum leicht ab. F: 155—160° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser. Löslich in Dicarbonat-Lösung. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform 2-Brom-2-[2-carboxy-benzoyl]-indandion-(1.3) (s. u.), beim Behandeln mit Bromwasser in Natriumdicarbonat-Lösung unter Eiskühlung 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden. Geht bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid in 3-[Indandion-(1.3)-yliden-(2)]-phthalid (Syst. Nr. 2500) über. — Kupfersalz  $Cu(C_{17}H_9O_5)_2 + C_2H_5 \cdot OH$ . Grüne Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

**Methylester  $C_{15}H_{12}O_5$  =  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot CH_3$ .** B. Durch Aufbewahren der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (WISLICHENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 287). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 123°. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine starke Rotfärbung.

**2-Brom-2-[2-carboxy-benzoyl]-indandion-(1.3)  $C_{17}H_9O_5Br$  =**

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H$ . B. Durch Einw. von Brom auf 2-[2-Carboxy-benzoyl]-indandion-(1.3) in Chloroform (WISLICHENUS, SCHLICHENMAIER, A. 460, 287). — Krystalle (aus Benzol + Nitrobenzol). Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. — Zersetzt sich rasch unter Bildung von 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden.

**2. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_5$ .**

**2-Phenyl-3-benzoyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{22}H_{20}O_5$  =**  
 $OC \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{CH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Natriummalonester auf  $\alpha$ -Benzyliden- $\alpha$ -benzoyl-aceton (VORLÄNDER, OSTERBURG, MEYE, B. 56, 1144). — F: 54°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die wäßrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt.

**3. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{20}O_5$ .**

**1. 2.8-Diphenyl-octadien-(5.7)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.1), [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cinnamylidenacetyl-äthyl]-malonsäure  $C_{22}H_{20}O_5$  =  $C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CH}(CO_2H)_2$ .**

**Dimethylester  $C_{24}H_{24}O_5$  =  $C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CH}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .** B. Neben 2-Phenyl-6-styryl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester bei 5 Min. langem Kochen von 15 g Benzyliden-cinnamyliden-aceton und 10 cm<sup>3</sup> Malonsäure-dimethylester mit 5 cm<sup>3</sup> (oder weniger) 5%iger Natriummethylat-Lösung in 300 cm<sup>3</sup> Methanol (KOHLER, DEWEY, Am. Soc. 46, 1276). Bildet sich auch bei 18-stdg. Kochen von 5 g Benzyliden-cinnamyliden-aceton und 3 cm<sup>3</sup> Malonsäure-dimethylester mit 5 Tropfen Piperidin in 30 cm<sup>3</sup> Methanol (K., D.). — Nadeln (aus Methanol). F: 112°. — Bei kurzem Kochen mit Natriummethylat-Lösung erfolgt Umlagerung in 2-Phenyl-6-styryl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure- $\alpha$ -methyl-ester und Benzoesäure. Addiert Brom in Chloroform.

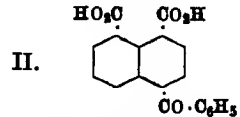
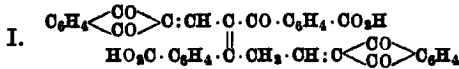
**2. 2-Phenyl-6-styryl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)  $C_{22}H_{20}O_5$  =**  
 $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5) \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(CO_2H)_2$ .

**Dimethylester  $C_{24}H_{24}O_5$  =  $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5) \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ .** B. s. im vorangehenden Artikel. Bildet sich als Hauptprodukt bei 10 Min. langem Kochen von 6 g Benzyliden-cinnamyliden-aceton mit 4 cm<sup>3</sup> Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart von 5 cm<sup>3</sup> 5%iger Natriummethylat-Lösung in 100 cm<sup>3</sup> Methanol (KOHLER, DEWEY, Am. Soc. 46, 1275). — Prismen (aus Aceton). F: 156°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — Reduziert Permanganat in feuchtem Aceton oder Pyridin.



l) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-26}O_5$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{12}O_5$ .

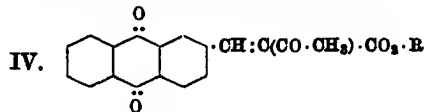
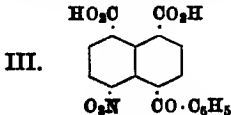
1.  $\beta$ -[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-propiophenon-carbonsäure-(2)(?)  
 $\beta$ -[Indandion-(1.3)-yliden-(2)]-propiophenon-carbonsäure-(2)(?)  $C_{19}H_{12}O_5 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} C:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(?)$ . B. Durch Einw. von 5%iger Natronlauge auf  
 Cyclopropan-bis-[indandion-(1.3)]-spiran (E II 7, 865) (RADULESCU, *Bulet. Cluj* 8, 139; C. 1927 I,  
 1455). — Amorphes gelbes Pulver. F: 173—176° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus  
 Eisessig oder Benzol in eine violette Verbindung  $C_{25}H_{22}O_8$  über, der die Formel I zuge-  
 schrieben wird.



2. 4-Benzoyl-naphthalin-dicarbonssäure-(1.8), 4-Benzoyl-naphthalsäure  
 $C_{19}H_{12}O_5$ , Formel II. B. Das Anhydrid (Syst. Nr. 2501; vgl. H 17, 577) entsteht bei der Oxydation  
 von 5-Benzyl-acenaphthen (DZIEWONSKI, DOTTA, *Bl.* [3] 31 [1904], 379; LORRIMAN, *Am. Soc.*  
 47, 215; Dz., RYCHLIK, *B.* 58, 2243; Dz., LEONHARD, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 102; C. 1929 I,  
 1338) oder 5-Benzoyl-acenaphthen (GRAEBE, *A.* 827 [1903], 98; Dz., R.) mit Natriumdichromat  
 in heißem Eisessig. — 4-Benzoyl-naphthalsäure liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und  
 Ammoniak (L.) oder mit verkupfertem Zinkstaub und verd. Natronlauge (Dz., R., *B.* 58, 2245)  
 4-Benzyl-naphthalsäure. Gibt in der Kalischmelze bei 210—220° Benzoessäure und Naphthalsäure  
 (Dz., R., *B.* 58, 2245).

Dimethylester  $C_{21}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Benzoyl-naphthalsäure-  
 anhydrid und Dimethylsulfat in alkal. Lösung in der Wärme (DZIEWONSKI, LEONHARD, *Bl.*  
*Acad. polon.* [A] 1928, 105; C. 1929 I, 1338). — Säulen (aus Alkohol). F: 130°.

5-Nitro-4-benzoyl-naphthalin-dicarbonssäure-(1.8), 5-Nitro-4-benzoyl-naphthalsäure  
 $C_{19}H_{11}O_7N$ , Formel III. B. Durch Oxydation von 6-Nitro-5-benzoyl-acenaphthen mit Natrium-  
 dichromat in heißem Eisessig (DZIEWONSKI, RYCHLIK, *B.* 58, 2248). — Geht beim trockenen  
 Erhitzen oder beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Anhydrid (Syst. Nr. 2501) über.



3.  $\alpha$ -[Anthrachinonyl-(2)-methylen]-acetessigsäure  $C_{19}H_{12}O_5$ , Formel IV  
 (R = H).

Äthylester  $C_{21}H_{16}O_6$ , Formel IV (R =  $C_2H_5$ ). B. Durch Erhitzen von Anthrachinon-alde-  
 hyd-(2) mit überschüssigem Acetessigester und etwas Piperidin in Nitrobenzol auf 180—200°  
 (RUGGLI, DISLER, *Helv.* 10, 946). — Hellbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 180°.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{22}O_5$ .

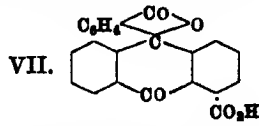
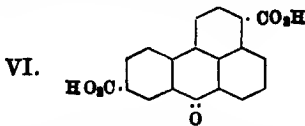
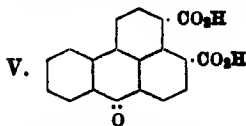
2.6-Distyryl-cyclohexanon-(4)-dicarbonssäure-(1.1)-dimethylester  $C_{26}H_{26}O_6 =$   
 $OC \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5) \end{array} C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Dicinnamylidenacetone  
 mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Natriummethylat oder Piperidin in Methanol  
 (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1277). — Prismen. F: 112°. Mäßig löslich in Aceton, sehr schwer  
 in Alkohol.

m) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-28}O_5$ .Oxo-carbonsäuren  $C_{19}H_{10}O_5$ .

1. Benzanthron-dicarbonssäure-(2. Bz 1)  $C_{19}H_{10}O_5$ , Formel V auf S. 630. B. Aus  
 4-Benzoyl-naphthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2501) durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf  
 190—210° oder durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid und Kaliumchlorid auf 160—180° unter  
 Einleiten von Sauerstoff (I. G. Farbenind., D. R. P. 494111; C. 1930 II, 820; *Frdl.* 16, 1442). —  
 Gelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Geht beim Umkrystallisieren  
 aus Eisessig oder Nitrobenzol in das Anhydrid (Syst. Nr. 2502) über.

2. **Benzanthron-dicarbonssäure-(6. Bz1)**  $C_{19}H_{10}O_6$ , Formel VI.

Dinitril, 6.Bz1-Dicyan-benzanthron  $C_{19}H_8ON_2 = C_{17}H_8O(CN)_2$ . B. Durch Erhitzen von 6.Bz1-Dibrom-benzanthron mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin auf 160° (KALLE & Co., D.R.P. 487 118; *Frdl.* 16, 1454). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 310°. Schwer



löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert gelbgrün. — Beim Verschmelzen mit Alkalihydroxyden oder Natriumamid entsteht ein dunkelblauvioletter Kuponfarbstoff.

n) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_5$ .

1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester  $C_{27}H_{23}O_2N = OC \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} > C(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . Diese Konstitution kommt der von AVERY, McDOLLE (*Am. Soc.* 80 [1908], 598) als Verbindung  $C_{26}H_{21}O_2N$  (H 9, 583) angesehenen Substanz zu (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2514, 2518). — B. Analog dem Äthylester (s. u.) (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2517). — Tafeln. F: 242—244° (korr.). Schwerer löslich als der Äthylester. — Liefert mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad  $\beta$ . $\gamma$ . $\beta'$ -Triphenyl- $\gamma$ -cyan-pimelinsäure.

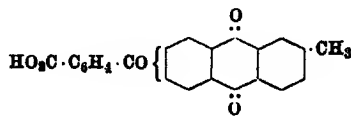
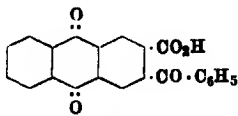
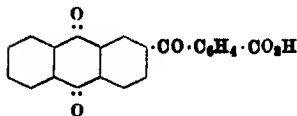
1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester  $C_{28}H_{25}O_2N = OC \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} > C(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  (H 9, 583 als Verbindung  $C_{28}H_{25}O_2N$  beschrieben). B. Aus 1 Mol Benzylcyanid und 2 Mol Zimtsäure-äthylester beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, *B.* 33 [1900], 2007) oder mit nahezu alkoholfreiem Natriumäthylat in siedendem Toluol (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2517) und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Salzsäure (E.) oder mit Eisessig (A.). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen  $\beta$ . $\gamma$ -Diphenyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester, Zimtsäure-äthylester und Natriumäthylat auf 100° (A.). Durch Einw. von Natriumäthylat auf  $\beta$ . $\gamma$ . $\beta'$ -Triphenyl- $\gamma$ -cyan-pimelinsäure-diäthylester (A.). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Chloroform + Butylalkohol). F: 206—207° (E.), 208—209° (korr.) (A.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, leichter in Eisessig (E.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote, beim Aufbewahren in Rot übergehende Färbung (E.). — Gibt bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge  $\beta$ . $\gamma$ . $\beta'$ -Triphenyl- $\gamma$ -cyan-pimelinsäure (A.).

o) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-32}O_5$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{12}O_5$ .

1. 1-[2-Carboxy-benzoyl]-anthrachinon  $C_{22}H_{12}O_5 = C_6H_4(\text{CO})_2C_6H_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Ein von WEISS, KRATZ (*M.* 50, 434) unter dieser Bezeichnung beschriebenes Produkt ist wahrscheinlich in der Hauptsache das Lacton der Formel VII gewesen (SCHOLL, v. HORNUFF, MEYER, *B.* 69 [1936], 708 Anm. 5).

2. 2-[2-Carboxy-benzoyl]-anthrachinon  $C_{22}H_{12}O_5$ , Formel VIII. B. Durch Behandeln von 2-Benzoyl-4 (oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure (S. 648) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 612). Durch Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit 9.10-Dihydro-anthracen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in



Benzol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (DE D., CH., *Helv.* 7, 613). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Erweicht bei 198°, schmilzt bei 218°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (40%  $\text{SO}_3$ ) und Borsäure auf 150° 9.10-Dioxy-2.3-phthalyl-anthracen(?) (E II 8, 521). — Gibt eine grüne Hydrosulfitküpe.

3. **3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{21}H_{14}O_5$ , Formel IX (E I 433). *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von Anthracen-dicarbonensäure-(2,3)-anhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid bei 80° und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromsäure in Eisessig (PHILIPPI, SEKA, *M.* 43, 628). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 280° (SEKA, SCHMIDT, *M.* 47, 631). — Gibt eine dunkelbraune Hydrosulfitküpe (PH., SEKA). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2,3-Phtbalyl-anthrachinon (S., SCH.).

$\alpha$ -Dinitro-[3-benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)]  $C_{22}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{21}H_9O_5 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) (SEKA, SCHMIDT, *M.* 47, 631). — Hellgelb. F: 170° (Zers.). Löslich in heißem Acetanhydrid, sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine rötlichviolette Küpe. Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak das entsprechende Diaminoderivat. Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,83) auf dem Wasserbad geringe Mengen  $\alpha$ -Dinitro-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 870).

## 2. Oxo-carbonsäure $C_{23}H_{14}O_5$ .

**2-Methyl-6 (oder 7)-[2-carboxy-benzoyl]-anthrachinon**  $C_{23}H_{14}O_5$ , Formel X. *B.* Durch Erwärmen von 2-p-Toluy-4 (oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 613). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 213°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Äther. — Gibt eine grüne Hydrosulfitküpe. [GRIMM]

## 4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_4O_6$ .

Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester bzw. Cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester  $C_{11}H_{14}O_6 = \begin{matrix} OC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ OC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \rangle CH_2$  bzw.  $HO \cdot C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \rangle CH_2$  (H 893; E I 434). Liegt in alkoh. Lösung der Bromtitration zufolge als Dienolform vor (DIECKMANN, *B.* 55, 2487). — Zur Bildung aus Glutarsäure-diäthylester und Oxalsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat vgl. DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1501; JAEGER, BLUMENDAL, *Z. anorg. Ch.* 175, 164. — Liefert beim Schütteln mit 10%iger Schwefelsäure bei ca. 100° Cyclopentandion-(2,3)-carbonsäure-(1)-äthylester und Cyclopentandion-(1,2) im Verhältnis 3:1 (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 379). Cyclopentandion-(2,3)-carbonsäure-(1)-äthylester entsteht auch beim Kochen mit wasserhaltiger Ameisensäure oder Essigsäure (DIE.).

#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_6$ .

1. **Cyclohexandion-(3,5)-dicarbonensäure-(1,2), 3,5-Dioxo-hexahydrophthal-säure**  $C_8H_6O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{16}O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Acetessigester in Gegenwart von fein verteiltem Natrium in siedendem Äther oder von Natriumäthylat in siedendem Alkohol, neben  $\alpha$ -Acetyl-tricarbaldehydsäure-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 38, 46; *C.* 1928 I, 2395). — Gibt ein Monosemicarbazon  $C_{13}H_{10}O_6N_2$ .

2. **Cyclohexandion-(3,6)-dicarbonensäure-(1,2), 3,6-Dioxo-hexahydrophthal-säure**  $C_8H_6O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

Dimethylester  $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Durch Reduktion von 3,6-Dioxyphthalsäure-dimethylester mit Natriumamalgam und Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (HELFFERICH, *B.* 54, 158). — Prismen (aus Alkohol). F: 55—57° (korr.) (H.). Ziemlich

schwer löslich in Wasser, leichter in Methanol und Alkohol, leicht in Äther. Löslich in wäBr. Alkalien, wird durch Kohlendioxyd wieder gefällt. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser und in Alkohol eine tiefrote Färbung. — Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft dunkel und reduziert Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur (H.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Cyclohexandion-(1.4) (H.). Liefert mit Methyljodid in Natrium-methylat-Lösung unter Luftabschluß in der Kälte 1-Methyl-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (H.). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht das Diacetat der Enolform (S. 381) (H., BODENBENDER, B. 56, 1113). — Natriumsalz  $Na_2C_6H_8O_6$ . Fast farblos; oxydiert sich an der Luft sehr leicht (H., B. 55, 159, 160). — Thallium(I)-salz. Gelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (H., B., B. 56, 1114). Gegen Sauerstoff ziemlich empfindlich.

**Disemicarbazon des Dimethylesters**  $C_{12}H_{18}O_6N_6 = (H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N :)_2C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (korr.; Zers.) (HELPERICH, B. 54, 160). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Dinitril, 1.2-Dicyan-cyclohexandion-(3.6)**  $C_6H_8O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CN \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CN \end{matrix}$ . B. Durch

Reduktion von 2.3-Dicyan-hydrochinon (S. 383) mit Natriumamalgam in Kalilauge unter Kühlung mit Kältemischung (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1114). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). Bräunt sich bei etwa 100° und schmilzt unter Zersetzung zwischen 160° und 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform; leicht löslich in Wasser und in Alkalien mit citronengelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die alkal. Lösung ist sehr sauerstoffempfindlich. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclohexandion-(1.4). Gibt mit Diazomethan in Äther den Dimethyläther, mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure das Diacetat der Enolform (S. 381). —  $Na_2C_6H_8O_2N_2$ . —  $Tl_2C_6H_8O_2N_2$ .

**1.2-Dicyan-cyclohexandion-(3.6)-disemicarbazon**  $C_{10}H_{12}O_2N_6 = (H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N :)_2C_6H_8(CN)_2$ . Krystalle. Bräunt sich von etwa 200° an und schmilzt nicht bis 280° (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1115). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**3. Cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) (Succinylobernsteinsäure)**  
 $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Form.

**Succinylobernsteinsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$   
bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(OH) \\ \diagdown C(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 894; E I 434). B. Entsteht aus  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester in guter Ausbeute durch Einw. säureabspaltender Mittel, am besten durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung oder Behandeln mit wäBr. Natriumphenolat-Lösung (SOMMELET, COUBOUX, Bl. [4] 29, 403, 405).

Succinylobernsteinsäure-diäthylester liefert beim Kochen mit Anilin und Jod in Alkohol + Eisessig 5-Anilino-2-oxy-terephthalsäure-diäthylester (E I 14, 686) und wenig 2.5-Dianilino-terephthalsäure-diäthylester (E I 14, 642) (LIEBERMANN, A. 404 [1914], 315). Gibt mit 5—6 Mol o-Phenetidin in der Schmelze bei 125—130° oder in siedendem p-Xylol 2.5-Di-o-phenetidino-terephthalsäure-diäthylester; bei mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° bildet sich fast nur N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-harnstoff; bei Anwendung von weniger o-Phenetidin entstehen daneben gelbe Nadeln, die bei ca. 180° schmelzen (MIGLIACCI, GARGIULO, G. 58, 112, 118). Analog verlaufen die Reaktionen mit p-Anisidin und p-Phenetidin (M., GA.). Zur Reaktion mit Phenylhydrazin (vgl. H 896) vgl. noch GIUA, G. 50 I, 391, 392. Reagiert mit  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin und Eisessig in Alkohol unter Bildung von Succinylobernsteinsäure-diäthylester-mono-methylphenylhydrazon bzw. 5-[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-hydrazino]-2-oxy-3.5(oder 1.4)-dihydro-terephthalsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2051) (GIUA, G. 50 I, 391, 393).

**2.5-Bis-methylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** bzw. **2.5-Bis-methyl-amino-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester**  $C_{14}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_3) \\ \diagdown (:N \cdot CH_3) \cdot C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C(NH \cdot CH_3) \\ \diagdown (NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-methylimid (E I 436). Liefert beim Erhitzen unter Luftzutritt auf 120—125° 2.5-Bis-methylamino-terephthalsäure-diäthylester (E I 14, 641) (LIEBERMANN, A. 404 [1914], 306).

4. **2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)**  $C_8H_8O_6 =$   

$$\begin{array}{l} \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3.$$

**2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester** bzw. **2-Methyl-cyclopentadien-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_6 =$   

$$\begin{array}{l} \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$$
 bzw. 
$$\begin{array}{l} \text{HO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{HO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$$
 (H 898). *Darst.* Aus  $\beta$ -Methylglutarsäure-diäthylester und Diäthylloxalat bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Äther in 90%iger Ausbeute (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 381). — F: 110° (Str., R., *Helv.* 7, 381). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 100° 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester und 1-Methyl-cyclopentandion-(3.4), beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht letzteres allein (Str., R., *Helv.* 7, 381). Beim Kochen mit Allylbromid und Natriumäthylat-Lösung erhält man eine Verbindung  $C_{15}H_{20}O_6$  (s. u.) (Str., R., *Helv.* 7, 422).

Verbindung  $C_{15}H_{20}O_6$ , **5-Allyloxy-2-methyl-cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester** oder **2-Methyl-1-allyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester**  

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{HO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$$
 oder  

$$\begin{array}{l} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3.$$
 B. s. o. — Gelbliches zähflüssiges Öl. Siedet im Hochvakuum bei etwa 150° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 422). Gibt in alkoh. Lösung Eisenchlorid-Reaktion. — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad oder bei 3-tägigem Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 120–130° 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) (E II 7, 547).

5. **Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3)**  $C_6H_8O_5 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$   
(H 898). Ist als  $\beta, \beta'$ -Methylen-bis-[ $\alpha$ -oxo-butylolacton]  $C_6H_8O_5 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \qquad \text{OC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$   
(Syst. Nr. 2797) erkannt worden (ASAHINA, TERADA, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, 58; *C.* 1927 I, 1818). Zur Zusammensetzung vgl. a. FEOFILAKTOW, *B.* 59, 2766;  $\mathbb{K}$ . 58, 760.

6. **1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)**  $C_8H_8O_6 =$   

$$\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_3) \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$

**Diäthylester, dimerer Methylketencarbonsäureäthylester**  $C_{12}H_{16}O_6 =$   
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot (\text{CH}_3) \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (E I 437). Zur Konstitution vgl. die bei dimerem Dimethylketen (E II 7, 536) zitierte Literatur. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Hexan: LADBY, *J. Chim. phys.* 21, 374.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_6$ .

1. **Cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)**  $C_9H_{10}O_6 =$   

$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$$
  

$$\text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$$

**Diäthylester**  $C_{14}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_8O_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5$ . B. Beim Kochen von Citraconsäurediäthylester mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung, neben 4-Acetyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 34, 36, 44; *C.* 1928 I, 2394).

**Monosemicarbazon des Diäthylesters**  $C_{14}H_{21}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_8O_2(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5$ . F: 251° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 44; *C.* 1928 I, 2395).

2. **1-Methyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)**  $C_9H_{10}O_6 =$   

$$\text{H}_2\text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$

**Diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6H_8O_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5)_2$ . B. Aus Citraconsäurediäthylester und Acetessigester beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf ca. 130° oder beim Kochen mit Natriumpulver in Äther, neben  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -acetyl-tricarbalylsäure-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 34, 36, 43, 44; *C.* 1928 I, 2394).

Monosemicarbazon des Diäthylesters  $C_{14}H_{22}O_6N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_2H_5O(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Wasser). F: 237° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 37, 44; C. 1928 I, 2395).

3. 1-Methyl-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)  $C_8H_{10}O_2 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \end{array} \diagdown CO \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Dimethylester  $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot C_2H_5O_2(CO_2 \cdot CH_2)_2$ . B. Aus Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester und Methyljodid in Natriummethylat-Lösung unter Luftabschluß (HELFERICH, B. 54, 160). Durch längeres Kochen des Dithalliumsalses des Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylesters mit 6 Tln. Methyljodid (H., BODENBENDER, B. 56, 1114). — Krystalle. F: 92° (korr.) (H.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Äther. Löst sich in Alkalien und wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd wieder gefällt (H.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Die alkal. Lösung reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung bei gelinder Wärme (H.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung und Kochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanol-(6)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (H.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-cyclohexandion-(2.5) (H.). Liefert ein Bis-phenylhydrazon (H.).

4. 1-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.2)  $C_8H_{10}O_5 =$   
 $OC \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \end{array} \diagdown CO \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot C_2H_5O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Fumarsäure-diäthylester mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung oder Natrium in Äther, neben  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -acetyl-tricarballysäure-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 38, 40, 46; C. 1928 I, 2395).

Monosemicarbazon des Diäthylesters  $C_{14}H_{21}O_6N_2 =$   
 $CH_3 \cdot C_2H_5O(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . F: 240° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 40, 46; C. 1928 I, 2395.)

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$ .

1. 1-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)  $C_{10}H_{12}O_6 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ \diagdown CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \end{array} \diagdown CH_2$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5O_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Citraconsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester in Natriumäthylat-Lösung, neben 5-Oxo-4-methyl-hexan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 39, 46; C. 1928 I, 2395).

Monosemicarbazon des Diäthylesters  $C_{16}H_{23}O_6N_2 =$   
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5O(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 247° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 40, 46; C. 1928 I, 2395).

2. 1.2-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{10}H_{12}O_5 =$   
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown CH_2 \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{20}O_6 = (CH_3)_2C_6H_4O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Citraconsäure-diäthylester und  $\alpha$ -Methyl-acetessigester mit trockenem Natriumäthylat auf ca. 130°, neben  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -acetyl-tricarballysäure-triäthylester (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 40, 46; C. 1928 I, 2395).

Monosemicarbazon des Diäthylesters  $C_{16}H_{23}O_6N_2 =$   
 $(CH_3)_2C_6H_4O(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . F: 235° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* 5, 40, 46; C. 1928 I, 2395).

3. 1-Methyl-1-äthyl-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)  $C_{10}H_{12}O_5 =$   
 $OC \cdot CH(CO_2H) \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} \diagdown CO \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Dimethylester  $C_{12}H_{16}O_6 =$   
 $OC \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2) \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} \diagdown CO \rangle C(CH_3) \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. B. In mäßiger Ausbeute beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure-dimethylester mit Dimethyl-oxalat in Gegenwart von Natriummethylat auf 120—140° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1503). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126°. Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung. Gibt

mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine starke Rotfärbung. — Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entstehen 1-Methyl-1-äthyl-cyclopentandion-(3.4) und etwas  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure. Gibt mit *o*-Phenylendiamin ein in alkoh. Lösung grün fluoreszierendes Chinoxalinderivat.

**Disemicarbazon des Dimethylesters**  $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot (CH_2)_5 C_2H_5 : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 (CO_2 \cdot CH_2)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 177° (Zers.) (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1503). Leicht löslich in Alkohol.

## b) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-10} O_6$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_9 H_8 O_6$ .

#### 3-Äthyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalylsäure-(1) $C_9 H_8 O_6 =$

$C_2 H_5 \cdot HC \cdot CO \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} OC \cdot CO \\ CH \cdot CO \cdot CO_2 H \end{array}$ . *B.* Durch kurzes Kochen des Äthylesters mit verd. Salzsäure (KÖNIGS, OTTMANN, *B.* 54, 1349). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, schwerer in Äther. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Äthyl-cyclopentantrion-(2.3.5).

**Äthylester**  $C_{11} H_{18} O_6 = C_2 H_5 \cdot C_6 H_9 O_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Durch Kondensation von Methylpropylketon mit Diäthylaloxal in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (KÖNIGS, OTTMANN, *B.* 54, 1349). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 120—121° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester und heißem Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser. Löst sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe.

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{10} H_{10} O_6$ .

4-Methyl-2-oximinomethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, 4-Methyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-aldoxim-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester  $C_{14} H_{10} O_6 N =$   
 $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH(CH \cdot N \cdot OH) \\ CH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CO \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . *B.* Aus Formylmethyl-bis-acetessigester (E II 8, 513) und Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol, am besten bei 35—40° (WEST, *Am. Soc.* 47, 2786). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95° (Zers.). Löslich in verd. Alkalilauge, unlöslich in Salzsäure. — Geht beim Aufbewahren über Schwefelsäure unter Abgabe von Wasser und Ammoniak(?) in eine Verbindung über, die bei 140° unter Zersetzung schmilzt. Spaltet beim Erhitzen unter 20—30 mm Druck auf 100° Wasser und Ammoniak ab.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{11} H_{12} O_6$ .

Cyclopentan-[2'.5'-dicarbomethoxy-cyclopentandion-(3'.4')]-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester, Cyclopentan-spirocyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester  $C_{13} H_{16} O_6 =$

$H_2 C \cdot CH_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \\ CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Cyclopentandiessigsäure-(1.1)-dimethylester mit Dimethylaloxal in Gegenwart von Natriummethylat auf 120—140° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1502). — Nadeln (aus Benzol, Äther oder verd. Methanol). F: 138,5°. Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive braunrote Färbung. — Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht 1.1-Tetramethylen-cyclopentandion-(3.4).

## c) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_6$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_9 H_8 O_6$ .

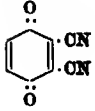
2.3-Dicyan-benzochinon-(1.4), 2.3-Dicyan-*p*-chinon  $C_9 H_4 O_2 N_2$ , Formel I auf S. 636 (H 902). Normal-Redoxpotential in 0,1 n-Salzsäure bei 25°: 0,971 V (RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.* 21, 143; *C.* 1926 I, 594).

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{12} H_{14} O_6$ .

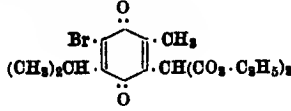
6-Brom-thymochinon-malonsäure-(3)-diäthylester  $C_{17} H_{21} O_6 Br$ , Formel II auf S. 636 (H 903). Zur Konstitution des blauen Bariumsalzes vgl. WIZINGER, *Z. ang. Ch.* 40, 943.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{24}O_6$ .

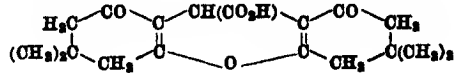
2.6.2'.6'-Tetraoxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-dicyclohexylesstigsäure, Carb-oxymethylen-bis-dimethyläthylhydroresorcin, Glyoxylsäuredimethon  $C_{15}H_{24}O_6 = [(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{matrix} \diagup CH] CH \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt der H 8, 7 als Glyoxylsäure-bis-[5-oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-acetal aufgeführten Verbindung zu (VORLÄNDER,



I.

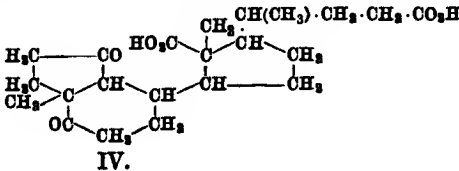


II.

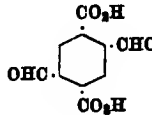


III.

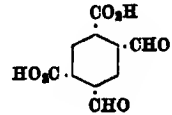
Fr. 77, 242 Anm. 2). — B. Entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man glyoxylsaurer Barium durch 2-tägiges Stehenlassen mit verd. Salzsäure zersetzt und eine Lösung von Dimethyl-dihydroresorcin (E II 7, 531) in 30%igem Alkohol und einige Tropfen konz. Natriumacetat-Lösung zusetzt (V., Fr. 77, 259). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform (FRICKE, H. 116, 138; V.). Verhält sich bei der Titration mit Barytwasser wie eine dreibasische Säure (V.). — Liefert bei 20-stdg. Erhitzen mit der 5—10-fachen Menge Eisessig das Anhydrid  $C_{15}H_{22}O_6$  (Formel III; Syst. Nr. 2620) (V.).



IV.



V.



VI.

4. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{32}O_6$ .

Pyroprosolanellsäure  $C_{22}H_{32}O_6$ , Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_6$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_8O_6$ .

1. 2.5-Diformyl-benzol-dicarbonensäure-(1.4), 2.5-Diformyl-terephthalsäure  $C_{10}H_8O_6$ , Formel V. B. Beim Kochen von 2.5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dibromid mit Calciumcarbonat in Wasser (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, Helv. 8, 555). Beim Erhitzen von 2.5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dinitril mit konz. Schwefelsäure auf 160° (DE D., Z., Helv. 8, 551). — Krystalle (aus Eisessig). F: 257,5—258,5° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig „Pyromellith-bis-phenylazon“  $C_{22}H_{14}O_2N_4$  (Syst. Nr. 4160).

Dioxim  $C_{10}H_8O_6N_2 = C_6H_4(CH:N \cdot OH)_2(CO_2H)_2$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 153° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, Helv. 8, 556). Löslich in kalter Sodalösung.

2. 2.4-Diformyl-benzol-dicarbonensäure-(1.5), 4.6-Diformyl-isophthalsäure  $C_{10}H_8O_6$ , Formel VI. B. Beim Kochen von 4.6-Bis-dibrommethyl-isophthalsäuredibromid mit Calciumcarbonat in Wasser (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, Helv. 8, 556). — F: 246—247° (Zers.).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_8O_6$ .

[ $\alpha$ -Imino-benzyl]-oxalessigsäure-nitril, Benzoacetodinitril-C-oxalylsäure  $C_{11}H_8O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C:(NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen des Äthylesters (S. 637) mit Wasser auf 60—70° und Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum, die freie Säure erhält man daraus durch Überführung in das Kupfersalz und Zerlegung mit Schwefelwasserstoff in Äther (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 914). — F: 132° (Zers.). Löst sich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und warmem Aceton unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Sodalösung. — Wird durch Mineralsäuren in 4.5-Dioxo-2-imino-3-[ $\alpha$ -imino-benzyl]-tetrahydrofuran  $C_8H_8 \cdot C:(NH) \cdot HC \text{---} C:NH$  („Imidolacton“)  $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \text{---} CO \text{---} O$  (Syst. Nr. 2503) übergeführt. Beim Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in Wasser und Eindampfen der Lösung im Vakuum



erhält man Oxalsäure und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 106—109°, die mit Säure kein Imidolacton liefert. — Ammoniumsalz  $\text{NH}_4\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . F: 181—183° (Zers.). Wird aus wäsr. Lösung durch Aceton gefällt. — Kupfersalz. Dunkelgrün, voluminös.

**Äthylester, C-Äthoxalyi-benzoacetodinitril**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Benzoacetodinitril und Oxalsäureäthylesterchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* 56, 911). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 165—167° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, Methanol, Essigester, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. Die Lösung in Eisessig ist gelb. — Beim Erwärmen mit Wasser auf 60—70° entsteht das Ammoniumsalz des  $[\alpha$ -Imino-benzyl]-oxallessigsäure-nitrils, beim Stehenlassen mit verd. Natronlauge bildet sich das entsprechende Natriumsalz. Liefert mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad 1.3-Diphenyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid.

**Benzoacetodinitril-C-oxalylsäure-amid**  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Beim Aufbewahren von C-Äthoxalyi-benzoacetodinitril (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* 56, 913). — Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich von 198° an und schmilzt bei 212—213° unter Schwärzung. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Petroläther.

### 3. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ .

1. **1.3-Dioxo-3-p-tolyl-propan-dicarbonssäure-(1.2), p-Toluyloxalessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

$[\alpha$ -Imino-4-methyl-benzyl]-oxallessigsäure-nitrii, p-Toluacetodinitril-C-oxalylsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen des Äthylesters (s. u.) oder des Amids mit Wasser, die freie Säure durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in Äther (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* 56, 916). — F: 149° (Zers.). Leicht löslich in Sodalösung. — Wird durch Mineralsäuren in 4.5-Dioxo-

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} : \text{NH}$   
2-imino-3-[ $\alpha$ -imino-4-methyl-benzyl]-tetrahydrofuran  
 $\text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}$

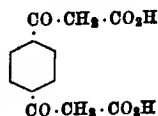
(Syst. Nr. 2503) übergeführt. — Ammoniumsalz  $\text{NH}_4\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ . F: 165—166° (Zers.). Wird aus alkoh. Lösung durch Äther gefällt. — Kupfersalz. Dunkelgrün, voluminös.

**Äthylester, C-Äthoxalyi-p-toluacetodinitril**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus p-Toluacetodinitril und Äthoxalylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* 56, 915). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133° (Zers.). Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol, Aceton, 50%iger Essigsäure, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Wasser das Ammoniumsalz des  $[\alpha$ -Imino-4-methyl-benzyl]-oxallessigsäurenitrils (s. o.). Gibt beim Schütteln mit 1 n-Natronlauge und Ansäuern mit Mineralsäure sowie beim Aufbewahren mit konz. Salzsäure 4.5-Dioxo-2-imino-3-[ $\alpha$ -imino-4-methyl-benzyl]-tetrahydrofuran (Syst. Nr. 2503); im letzten Fall entsteht daneben etwas Oxalsäure. Liefert mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-cyan-pyrazolcarbonsäure-(5)-phenylhydrazid; in 50%iger Essigsäure entsteht daneben 1-Phenyl-3-p-tolyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-amid-(4)-phenylhydrazid-(5).

**p-Toluacetodinitril-C-oxalylsäure-amid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Beim Aufbewahren von C-Äthoxalyi-p-toluacetodinitril (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* 56, 916). — Zersetzt sich von 175° an und schmilzt bei 195—196° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther. — Beim Kochen mit Wasser entsteht das Ammoniumsalz der p-Toluacetodinitril-C-oxalylsäure (s. o.). Liefert mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid und 1-Phenyl-3-p-tolyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-amid-(4)-phenylhydrazid-(5).

2. **Terephthalyl-diessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , s. nebenstehende Formel.

**Diäthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (H 904). *B.* Aus Terephthalyl-bis-acetessigsäure (S. 663) beim Behandeln mit Ammoniak und Ammoniumchlorid (BOGNET, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 430; *C.* 1925 I, 62). — F: 70° (korr.).



3.  **$\alpha$ , $\alpha'$ -Diformyl-o-phenylendiessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$ .

**$\alpha$ , $\alpha'$ -Diformyl-o-phenylendiessigsäure-diäthylester** bzw.  **$\alpha$ , $\alpha'$ -Bis-oxymethylen-o-phenylendiessigsäure-diäthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{CH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . Ist die Enolform (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 58, 600). — *B.* Aus o-Phenylendiessigsäure-

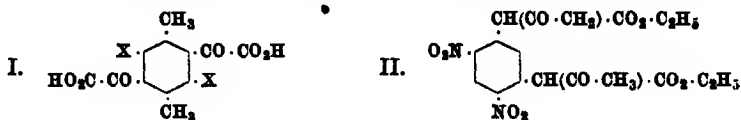
diäthylester durch Einw. von 2 Atomen Natrium und 2 Mol Ameisensäure-äthylester in der 7-fachen Menge Äther (v. BR., N., B. 53, 599). — Tiefgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Ohne Veränderung leicht löslich in verd. Alkalilauge und in Sodaaflösung. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung, die bei Zusatz von Natriumacetat in Blaurot übergeht. — Reduktion mit Aluminiumamalgame: v. BR., N. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht sofort eine dunkelviolette Lösung, aus der sich bald amorphe violette Flocken abscheiden. Liefert mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad  $\alpha,\alpha'$ -Bis-anilinomethylen-o-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1655). — Kupfersalz. Moosgrün. Ließ sich nicht umkrystallisieren. Sehr schwer löslich in Alkohol.

4.  $\alpha,\alpha'$ -Diformyl-p-phenylendiessigsäure  $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_4[CH(CHO)\cdot CO_2H]_2$ .

$\alpha,\alpha'$ -Diformyl-p-phenylendiessigsäure-diäthylester bzw.  $\alpha,\alpha'$ -Bis-oxymethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester  $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_4[CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$  bzw.  $C_6H_4[C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ . Ist die Enolform (v. BRAUN, NEUMANN, B. 53, 596). — B. Aus p-Phenylendiessigsäure-diäthylester durch Einw. von 2 Atomen Natrium und 2 Mol Ameisensäure-äthylester in der 7-fachen Menge Äther (v. BR., N., B. 53, 595). — Krystalle. F: 112—114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. Ohne Veränderung sehr leicht löslich in verd. Alkalilauge und in Sodaaflösung. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rötlichviolett übergeht. — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgame in Äther + wenig Wasser entsteht  $\alpha,\alpha'$ -Bis-oxymethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester. Gibt ein Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkt 186—187° (S. 394). Liefert mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad  $\alpha,\alpha'$ -Bis-anilinomethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1655). — Kupfersalz. Hellgrün.

5. 1.4-Dimethyl-benzol-dioxalylsäure-(2.5)  $C_{12}H_{10}O_6$ , Formel I (X = H).

3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol-dioxalylsäure-(2.5)  $C_{12}H_8O_6Br_2$ , Formel I (X = Br). B. Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) auf 140—170°, neben anderen Produkten (PHILIPPI, A. 428, 312). — Nadeln (aus Äther). F: 232°.



4. Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{14}O_6$ .

4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-bis-[ $\alpha$ -acetessigsäureäthylester]  $C_{18}H_{16}O_{10}N_2$ , Formel II (E I 440). B. Wird am besten durch 12-stdg. Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriumacetessigester in Benzol gewonnen (DAVIES, HICKOX, Soc. 121, 2649). — Leuchtend gelbe Krystalle (aus Tetraehlorkohlenstoff + Petroläther). F: 108,5°.

e) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_6$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{10}O_6$ .

1.3-Dioxo-hydrinden-dicarbonensäure-(2.2)-diäthylester, Indandion-(1.3)-dicarbonensäure-(2.2)-diäthylester  $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$  s. Phthalylmalonsäure-diäthylester  $C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C \\ CO \end{array} \right\rangle C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ , Syst. Nr. 2621.

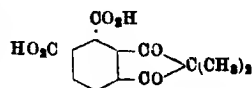
2. Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{10}O_6$ .

1. 2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)  $C_{12}H_{10}O_6 =$   
 $OC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot C_6H_5$   
 $OC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot C_6H_5$

2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester bzw. 2-Phenyl-cyclopentandion-(3.5)-diol-(4.5)-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester  $C_{17}H_{18}O_6 =$   
 $OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$  bzw.  $HO\cdot C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$   
 $OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$  bzw.  $HO\cdot C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$  (H 906). Liegt in alkoh.

Lösung als Dienolform vor (Bromtitration) (DIECKMANN, B. 55, 2487). — Geht bei 8-stdg. Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in 1-Phenyl-cyclopentandion-(3.4) über (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 444). Liefert beim Kochen mit wasserhaltiger Essigsäure oder Ameisensäure 2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (D.).

2. **2.2-Dimethyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.5)**  $C_{15}H_{10}O_6$ , s. nebenstehende Formel (E I 441). B. Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-4.5-tetramethylen-indandion-(1.3) mit 3 Tln. rauchender Salpetersäure und  $1\frac{1}{2}$  Tln. Wasser im Rohr auf  $120^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 293; B. 58, 1257). — F:  $217^{\circ}$  (Zers.).

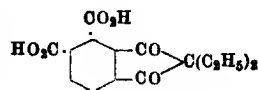


### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$ .

1. **1-Benzyl-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)**  $C_{15}H_{14}O_6 =$   
 $H_3C \begin{array}{l} \diagup CO \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CO \\ \diagup \end{array} C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H.$

Dimethylester  $C_{17}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot O_2C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester und Benzylbromid in Natriummethylat-Lösung (HELPERICH, BODENBENDER, B. 56, 1114). — Prismen (aus Alkohol). F:  $109^{\circ}$  (korr.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Äther. Unverändert löslich in Alkalien. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — Die alkal. Lösung reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung bei gelinder Wärme. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt zwischen  $75^{\circ}$  und  $80^{\circ}$ .

2. **2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.5)**  $C_{15}H_{14}O_6$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2.2-Diäthyl-4.5-tetramethylen-indandion-(1.3) mit 2 Tln. rauchender Salpetersäure und 1 Tl. Wasser im Rohr auf  $160^{\circ}$  (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 301; B. 58, 1258). — Gelbliche Nadeln (aus Salpetersäure, D: 1,4). Sintert von  $160^{\circ}$  an und schmilzt bei  $174-176^{\circ}$ .



### f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_8O_6$ .

**3-Phenyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalylsäure-(1)**  $C_{13}H_8O_6 =$

$C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \begin{array}{l} \diagup OC \cdot CO \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen des Äthylesters (s. u.) mit 10%iger Kalilauge auf  $50^{\circ}$  (WISLICIENUS, MELMS, A. 486, 105). — Gelbrotes Krystallpulver (aus Essigester). F:  $214^{\circ}$  (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

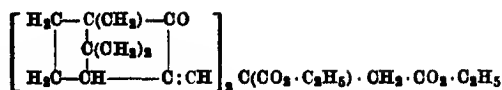
Äthylester  $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Methylbenzylketon und Diäthylaxalat bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (WISLICIENUS, MELMS, A. 486, 105). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F:  $169-170^{\circ}$ . Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünbraune Färbung. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 1-Phenyl-cyclopentantrion-(2.3.5). — Dikaliumsalz  $K_2C_{15}H_{10}O_6$ . Rotes Pulver. Schwer löslich in Alkohol. Die wäBr. Lösung ist rot und gibt mit Kupferacetat einen dunkelroten Niederschlag.

#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$ .

**2-Styryl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester bzw. 2-Styryl-cyclopentadien-(3.5)-dioi-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester**  $C_{17}H_{16}O_6 =$   
 $OC \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} HO \cdot C : C(CO_2 \cdot CH_3) \\ HO \cdot C : C(CO_2 \cdot CH_3) \end{array} CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kondensation von  $\beta$ -Styryl-glutarsäure-dimethylester mit Dimethylaxalat in Gegenwart von Natriummethylat in absol. Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 445). — Krystalle (aus Methanol). F:  $141-142^{\circ}$ . Gibt starke Eisenchloridreaktion. — Liefert bei 2-tägigem Kochen mit 20%iger Schwefelsäure und wenig Alkohol 1-Styryl-cyclopentandion-(3.4).

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{24}O_6$ .

$\alpha,\alpha$ -Bis-[d-campherylidene-(3)-methyl]-bernsteinsäurediäthylester, Di-[methylen-d-campher]-bernsteinsäurediäthylester  $C_{20}H_{24}O_6$ , s. nebenstehende Formel.



*B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Kondensation von 3-Chlormethylen-d-campher mit Natrium-acetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1055, 1070, 1071). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge und in Sodaaflösung. Gibt mit alkoh. Alkalilauge oder mit Natriumäthylat-Lösung besonders in der Wärme eine tiefrote Färbung, die beim Ansäuern oder starken Verdünnen mit Wasser verschwindet.

g) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_6$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_{10}O_6$ .

**Benzil-dicarbonssäure-(2.2')** bzw. **Dioxydihydrodiphthalyl**  $C_{16}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad O \end{array} \begin{array}{c} (HO)C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad O \end{array} \cdot C_6H_4$ , **Diphthalylsäure** (H 910; E I 442). Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der H 6, 605 beschriebenen Verbindung  $C_{20}H_{14}O_6$ (?) von HENRIQUES (*B.* 21 [1888], 1614) zu (DISCHENDORFER, *M.* 50, 98). — *B.* In etwa 80%iger Ausbeute bei der Oxydation von Diphensuccindon (E II 7, 753) mit siedender verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 354, 357). In mäßiger Ausbeute beim Kochen von Chrysofluoren (E II 5, 610) mit sehr verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung (FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* 11, 1046). In sehr geringer Menge bei der Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (vgl. HENRIQUES, *B.* 21, 1614) unterhalb 20° (D., *M.* 50, 100). — Leicht löslich in kaltem Pyridin, heißem Nitrobenzol und Phenol (D., *M.* 50, 101). — Gibt bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt das Anhydrid  $C_{16}H_8O_5$  (s. u.), Phthalsäureanhydrid und Diphthalyl, bei längerem Erhitzen nur Phthalsäureanhydrid und Diphthalyl (vgl. H 911) (D., *M.* 50, 102). Bei kurzem Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin und Alkohol bis zur Auflösung der Säure erhält man Benzil-dicarbonssäure-(2.2')-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 175° (Zers.) und dessen Anhydrid (Syst. Nr. 4146), bei längerem Kochen nur das Anhydrid (D., *M.* 50, 99, 103).

H 910, Z. 22 v. u. statt „A. 136“ lies „A. 164“.

Anhydrid  $C_{16}H_8O_5$  (H 911). Zur Konstitution vgl. DISCHENDORFER, *M.* 50, 98. Ist die H 6, 605 beschriebene, von HENRIQUES (*B.* 21 [1888], 1615) als Verbindung  $C_{16}H_{10}O_6$ (?) aufgefaßte Substanz (DISCHENDORFER, *M.* 50, 98). — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Benzil-dicarbonssäure-(2.2') über den Schmelzpunkt (D., *M.* 50, 102). — Kristalle (aus Eisessig). F: 164° (unkorr.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phthalsäureanhydrid und Diphthalyl. Regeneriert beim Behandeln mit warmer Natronlauge Benzil-dicarbonssäure-(2.2').

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_{14}O_6$ .

1. **2.3-Dioxo-1.4-diphenyl-butan-dicarbonssäure-(1.4)**,  $\beta,\beta'$ -**Dioxo- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-adipinsäure**,  $\alpha,\alpha'$ -**Diphenyl-ketipinsäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Dinitril**,  $\alpha,\alpha'$ -**Oxalyl-bis-benzilycyanid**  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  bzw. desmotrope Formen (vgl. H 912; E I 443). *B.* Aus Benzilycyanid und Diäthylloxalat beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei Einw. von Natrium und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (DUTT, SEN, *Soc.* 121, 2664). — Gelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 132°<sup>1)</sup>. — Kondensiert sich mit Äthylendiamin-hydrochlorid zu 2.3-Bis-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-5.6-dihydro-pyrazin und reagiert analog mit anderen 1.2-Diaminen.

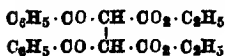
$\alpha,\alpha'$ -**Bis-[4-chlor-phenyl]-ketipinsäure-dinitril**,  $\alpha,\alpha'$ -**Oxalyl-bis-[4-chlor-benzilycyanid]**  $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_2 = NC \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-benzilycyanid und Diäthylloxalat mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (KARBER, GEBROKENS, HEUSS, *Helv.* 9, 453). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 235° sich dunkler zu färben und zersetzt sich bei 273°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Äther,

<sup>1)</sup> Die Diskrepanz des Schmelzpunkts gegenüber früheren Angaben ist unaufgeklärt.

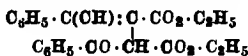
Benzol und Toluol. — Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure und wenig Alkohol das Dilacton der enolisierten  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[4-chlor-phenyl]-ketipinsäure (Syst. Nr. 2770).

2. **1.4-Dioxo-1.4-diphenyl-butan-dicarbonensäure-(2.3)**,  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-bernsteinsäure  $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

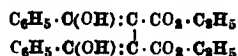
Diäthylester  $C_{22}H_{22}O_6$ , Formel I bzw. II bzw. III.



I.



II.



III.

a)  $\alpha$ -Ester (Dienol-Form des  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters), Formel III (H 913). Zur Konfiguration vgl. KAUFMANN, RICHTER, *B.* 58, 217. — Geschwindigkeit der Ketisierung in Chloroform und in Alkohol bei 30°: K., R., *B.* 58, 219. Addiert Brom in alkoh. Lösung nicht. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol 0,1 n-Natronlauge und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure den  $\alpha,\beta$ -Ester (s. u.).

H 913, letzte Zeile statt „Verestern“ lies „Versetzen“.

b)  $\alpha,\beta$ -Ester (Ketoenol-Form des  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters), Formel II (H 914). Ist ein Gemisch der diastereoisomeren  $\alpha_1,\beta$ - und  $\alpha_2,\beta$ -Ester (KAUFMANN, RICHTER, *B.* 58, 217). Ein durch Behandeln des  $\alpha$ -Esters mit 1 Mol 0,1 n-Natronlauge und Zersetzen des Mononatriumsalzes mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure dargestelltes Präparat enthält etwa 12% (Brom addierenden)  $\alpha_1,\beta$ -Ester (K., R.). — Fast farbloses Öl. Gibt eine intensiv rote Färbung mit Eisenchlorid. — Geschwindigkeit des Übergangs in die Ketonform: K., R. Bei der Ozonspaltung entstehen Alkohol, Benzoesäure, Oxalsäure und Glyoxylsäureester (?).

c)  $\beta$ -Ester (Diketo-Form des  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters), Formel I (H 914). B. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester mit Natriumbenzoylessigester in Alkohol, anfangs unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1827). — F: 130°.

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_6$ .

1.5-Dioxo-2.4-diphenyl-pentan-dicarbonensäure-(1.5)-diäthylester (?),  $\alpha,\alpha'$ -Dioxo- $\beta,\beta'$ -diphenyl-pimelinsäure-diäthylester (?)  $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Aus 2 Mol  $\beta,\beta'$ -Phenylbrenztraubensäureäthylester (S. 473) und 1 Mol Formylaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin, zuletzt auf dem Wasserbad (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 81, 1018). — Gelblicher viscoser Sirup. Nicht rein erhalten. — Das nicht rein erhaltene Monophenylhydrazon (?) schmilzt bei 161°, das nicht rein erhaltene Bisphenylhydrazon (?) bei 181°.

### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_6$ .

1. **2.3-Dioxo-1.4-di-p-tolyl-butan-dicarbonensäure-(1.4)**,  $\beta,\beta'$ -Dioxo- $\alpha,\alpha'$ -di-p-tolyl-adipinsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Di-p-tolyl-ketipinsäure  $C_{20}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Oxalyl-bis-[4-methyl-benzilycyanid]  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = NC \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 4-Methyl-benzilycyanid und Diäthylloxalat in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (KARRER, GEBRUCKENS, HEUSS, *Helv.* 9, 450). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 240° und ist bei etwa 257° vollständig geschmolzen. Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin, Äther und kaltem Benzol. — Gibt bei wiederholtem Kochen mit 60%iger Schwefelsäure das Dilacton der enolisierten  $\alpha,\alpha'$ -Di-p-tolyl-ketipinsäure (Syst. Nr. 2770).

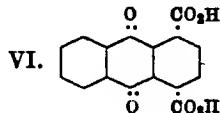
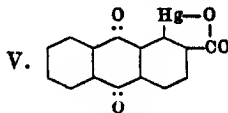
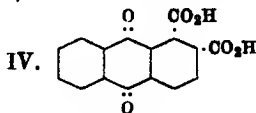
2. **2.5-Dioxo-3.4-diphenyl-hexan-dicarbonensäure-(3.4)**,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetyl-bernsteinsäure  $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$   
 $C_6H_5 \cdot \underset{|}{C}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$

Dinitril, 3.4-Diphenyl-3.4-dicyan-hexandion-(2.5)  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von  $\alpha$ -Acetyl-benzilycyanid mit Natriumnitrit in Essigsäure oder mit Salpetersäure in Eisessig oder beim Behandeln des Natriumsalzes des  $\alpha$ -Acetyl-benzilycyanids mit Jod in Methanol + Äther (HELLEB, *J. pr.* [2] 120, 194, 195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**h) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_6$ .**

**1. Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_8O_6$ .**

1. **Anthrachinon-dicarbon säure - (1.2)**  $C_{14}H_8O_6$ , Formel IV (E I 443). *B.* Durch Oxydation von 1.2-Tetramethylen-anthrachinon mit verd. Chromschwefelsäure in der Wärme oder mit 25%iger Salpetersäure bei 180° unter Druck (Tetralin-Ges., D. R. P. 408117; C. 1925 I, 1812; *Frdl.* 14, 845). — Krystalle (aus Eisessig). F: 270° (unkorr.) (WHITMORE, CARNAHAN, *Am. Soc.* 51, 857). — Quecksilbersalz  $HgC_{14}H_8O_6$ . Gelbliches Pulver. Liefert beim Erhitzen auf 235° Anhydro-[1-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2)] (Formel V; Syst. Nr. 2354) (WH., C.).

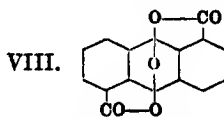
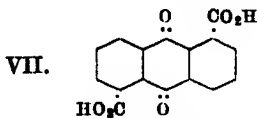


2. **Anthrachinon-dicarbon säure - (1.4)**  $C_{14}H_8O_6$ , Formel VI (H 918; E I 444). F: 315—316° (Zers.) (PHILLIPS, *Am. Soc.* 46, 2536).

**Dinitril, 1.4-Dicyan-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(CN)_2$ . *B.* Durch Kochen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit Kupfer(I)-cyanid in Benzylecyanid (I. G. Farbenind., D. R. P. 484663; *Frdl.* 16, 1253). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 389—390°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Gibt eine blaugüne Küpe.

3. **Anthrachinon-dicarbon säure - (1.5)**  $C_{18}H_{10}O_6$ , Formel VII. *B.* Durch Kochen von 5-Cyan-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit 20%iger Natronlauge (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 113) oder von 1.5-Dicyan-anthrachinon mit starker Schwefelsäure oder mit konz. Natronlauge (SCH., H., M., B. 62, 110). Reinigung durch Auskochen mit Salpetersäure (D: 1,35): SCH., H., M.; durch Überführung in das Dilacton der Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5) und nachfolgendes Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge an der Luft: SCH., BÖTTGER, H., B. 62, 619, 626. — Gelbliche Nadeln. Färbt sich oberhalb 300° allmählich rot, schmilzt nicht bis 390° (SCH., H., M.). Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; die Lösungen in Alkalilösungen sind blaßgelb (SCH., H., M.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in alkal. Lösung, durch Zinkstaub in alkal. Lösung und durch  $Na_2S_2O_4$  in neutraler, alkalischer oder schwach saurer Lösung zu Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5) (S. 761) reduziert (SCH., B., H., B. 62, 625—627). Die alkal. Lösung färbt sich bei Einw. von wenig  $Na_2S_2O_4$  olivgelb, bei Einw. von viel  $Na_2S_2O_4$  rot und gibt beim Ansäuern Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5) (SCH., B., H.); über eine chinhydronartige Zwischenstufe der Reaktion vgl. SCH., B., B. 68 [1930], 2123. Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5) liefert bei kurzer Einw. von Kupferpulver und konz. Schwefelsäure Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5)-monolacton (Syst. Nr. 2620), bei längerer Einw. Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5)-dilacton (Syst. Nr. 2770) (SCH., WANKA, B. 62, 1426).

**Kaliumsalz.** Krystalle (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 112). — Calciumsalz  $CaC_{18}H_{10}O_6$ . Gelbliche Nadeln (SCH., H., M.). — Pyridinsalz. Gelbliche Tafeln (aus Pyridin) (SCH., H., M.).



**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-anhydrid**  $C_{18}H_{10}O_5$ , vielleicht Formel VIII (BEILSTEIN-Redaktion). *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-bis-essigsäure-anhydrid (s. u.) über den Schmelzpunkt (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 113). — Blaßgelb. F: ca. 336°. Sehr schwer löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin und Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen mit  $Na_2S_2O_4$  in Eisessig oder Wasser Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5)-dilacton (Syst. Nr. 2770).

**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-dimethylester**  $C_{18}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-dichlorid mit Methanol (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 112). — Blättchen (aus Methanol). F: 236°. Sehr schwer löslich in kaltem Methanol. — Liefert mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine rote Küpe.

**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-bis-essigsäure-anhydrid**  $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5) mit Acetanhydrid (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 113). — Blaßgelbe Nadeln. F: ca. 202°. —

Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Acetanhydrid und Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-anhydrid (S. 642). Wird durch kaltes verdünntes Ammoniak langsam in Anthrachinon-dicarbon säure-(1.6) und Essigsäure gespalten. Liefert beim Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in Wasser oder Eisessig Anthrahydrochinon-dicarbon säure-(1.5)-dilacton (Syst. Nr. 2770).

**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-dichlorid**  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ . B. Durch Kochen von Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxchlorid (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 112). — Bläßgelbe Rhomboeder. F: 260—263° (Zers.). — Wird durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig in Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5) zurückverwandelt.

**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-mononitril, 5-Cyan-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Durch Kochen von diazotierter 5-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 112). — Bräunlicher Niederschlag. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5).

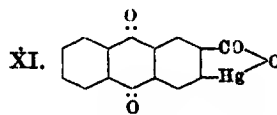
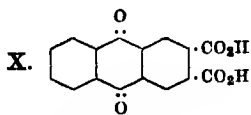
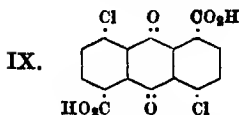
**Anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)-dinitril, 1,5-Dicyan-anthrachinon**  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Aus 1,5-Dichlor-anthrachinon durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid in Acetonitril im Rohr auf 230—240° oder in Benzylcyanid (I. G. Farbenind., D. R. P. 484663; *Frdl.* 16, 1252). Durch Umsetzen von Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) (Syst. Nr. 2200) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid in Wasser bei 50—60° (SCHOLL, HASS, MEYER, B. 62, 110). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: ca. 390° (Zers.) (SCH., H., M.), ca. 380° (Zers.) (I. G. Farbenind.). Leicht löslich in siedendem Chinolin, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (SCH., H., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (I. G. Farbenind.). — Gibt mit alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung eine grüne Kúpe (I. G. Farbenind.; SCH., H., M.; vgl. SCH., M., WINKLER, A. 494 [1932], 223 Anm.).

**4.8-Dichlor-anthrachinon-dicarbon säure-(1.5)**  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$  Formel IX. B. Durch Kochen von 4.8-Dichlor-1,5-dicyan-anthrachinon mit 75%iger Schwefelsäure (SCHOLL, WANKE, B. 62, 1427). — Gelbe, essigsäurehaltige Nadeln (aus Eisessig). Verwittert leicht; wird auch beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Alkohol essigsäurefrei. Zersetzt sich bei ca. 250°. — Spaltet beim Erhitzen mit Anilin Kohlendioxyd ab (SCH., W., B. 62, 1432).

**Diäthylester**  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Kochen der Säure mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit siedendem Alkohol (SCHOLL, WANKE, B. 62, 1428). — Bläßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. — Gibt mit heißer alkalischer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung eine rotbraune Kúpe.

**Dinitril, 4.8-Dichlor-1,5-dicyan-anthrachinon**  $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} \cdot \text{CN}$ . B. Aus diazotiertem 4.8-Dichlor-1,5-diamino-anthrachinon und Kalium-kupfer(I)-cyanid in siedendem Wasser (SCHOLL, WANKE, B. 62, 1427). — Im durchfallenden Licht blaßbraune Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 360°. Schwer löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Pyridin und in hochsiedenden Lösungsmitteln mit gelber bis rotbrauner Farbe. — Gibt mit alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung eine grüne Kúpe.

**4. Anthrachinon-dicarbon säure-(1.6 oder 1.7)**  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 918). Ist als Anthrachinon-dicarbon säure-(2.7) (S. 644) erkannt worden (MORGAN, COULSON, Soc. 1929, 2241).

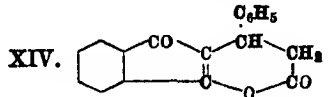
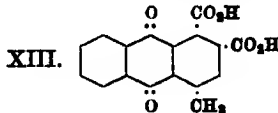
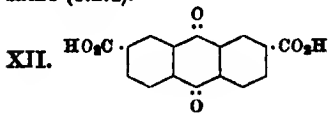


**5. Anthrachinon-dicarbon säure-(2.3)**  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$ , Formel X (vgl. H 918; E I 444). Die Präparate von ELBS (*J. pr.* [2] 41 [1890], 8; H 918) und WILLGERODT, MAFFEZZOLI (*J. pr.* [2] 82 [1910], 208; E I 444) sind aus nicht einheitlichem 2.3-Dimethyl-anthrachinon hergestellt und mit Anthrachinon-dicarbon säure-(1.2) verunreinigt (FAIRBOURNE, Soc. 119, 1576, 1579). Das gleiche Ausgangsmaterial wurde von WHITMORE, CARNAHAN (*Am. Soc.* 51, 859) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung zur Dicarbon säure oxydiert. — B. Anthrachinon-dicarbon säure-(2.3) entsteht aus 2.3-Tetramethylen-anthrachinon durch Erwärmen mit Chromessigsäure oder Chromschwefelsäure oder durch Kochen mit 20—25%iger Salpetersäure (Tetralin-Ges., D. R. P. 408117; C. 1925 I, 1812; *Frdl.* 14, 845). — Ein aus reinem 2.3-Dimethyl-anthrachinon hergestelltes Präparat schmolz nicht bis 350° (FAIRBOURNE); F: 336—338° (unter Anhydridbildung) (Tetralin-Ges.). — Quecksilbersalz. Gelbliches Pulver. Liefert beim Erhitzen auf 210—215° Anhydro-[3-hydroxymercuri-anthrachinon-carbonsäure-(2)] (Formel XI; Syst. Nr. 2354) (WH., C.).

6. **Anthrachinon-dicarbonssäure-(2.7)** C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, Formel XII. Diese Konstitution kommt der H 918 als Anthrachinon-dicarbonssäure-(1.6 oder 1.7) beschriebenen Verbindung zu (MORGAN, COULSON, Soc. 1929, 2211). — B. Durch Kochen von 7-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit überschüssigem Chromtrioxyd in Eisessig (MORGAN, COULSON, Soc. 1929, 2211). — Hellgelbe Tafeln. Schmilzt nicht bis 360°. — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Ammoniak eine tiefrote KÙpe.

2. Oxo-carbonsäuren C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>.

4-Methyl-anthrachinon-dicarbonssäure-(1.2) C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, Formel XIII. B. Durch 48-stdg. Kochen von 4-Methyl-1.2-tetramethylen-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure; Reinigung über das Bleisalz (Tetralin-Ges., D. R. P. 408117; C. 1925 I, 1812; *Frtdl.* 14, 845). — F: 151°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Druck Anthrachinon-tricarbonssäure-(1.2.4).



3. Oxo-carbonsäuren C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

2-Phenyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äthan-dicarbonssäure-(1.1),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[indandion-(1.3)-yl-(2)]-isobornsteinsäure, 2-[ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ , $\beta$ -dicarboxy-äthyl]-indandion-(1.3), Benzalindandion-malonsäure C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> <math>\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}> \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}\_6\text{H}\_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}\_2\text{H})\_2. B. Beim Verseifen des Monoäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (IONESCU, Bl. [4] 87, 914; *Bulet. Cluj* 3, 36; C. 1927 I, 601). — Nadeln. F: 169° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-propionsäure. Geht beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in 6-Oxo-4-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-5.6-dihydro-pyran (Formel XIV; Syst. Nr. 2485) über.

Monoäthylester C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> <math>\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}> \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}\_6\text{H}\_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}\_2\text{H}) \cdot \text{CO}\_2 \cdot \text{C}\_6\text{H}\_5. B. Aus 2-Benzyliden-indandion-(1.3) und Natriummalonester in siedendem Alkohol (IONESCU, Bl. [4] 87, 914; *Bulet. Cluj* 3, 34; C. 1927 I, 600). — Krystalle (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). F: 110—112°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalilauge sind orange. — Liefert beim Erhitzen auf 175° 6-Oxo-4-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-5.6-dihydro-pyran (Formel VI; Syst. Nr. 2485). Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in 6-Oxo-4-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 2620) über.

Diäthylester, Benzalindandion-malonester C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> <math>\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}> \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}\_6\text{H}\_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}\_2 \cdot \text{C}\_6\text{H}\_5)\_2. B. Aus 2-Benzyliden-indandion-(1.3) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin in siedendem absolutem Alkohol (IONESCU, Bl. [4] 87, 914; I., SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 121; C. 1927 I, 602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (I., Bl. [4] 87, 914; I., S.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (I., S.). Die Lösungen in Alkalien sind orange (I., Bl. [4] 87, 915; I., S.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 6-Oxo-4-phenyl-2.3(CO)-benzoylen-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 2620) (I., Bl. [4] 87, 915). Beim Kochen mit Dimethyldihydroresorcin und wenig Piperidin in Alkohol entsteht Benzyliden-indandion-bindon (E II 7, 881) (I., *Bulet. Cluj* 3, 225; C. 1927 II, 70). Gibt beim Kochen mit Indandion-(1.3) und wenig Piperidin in Alkohol Benzyliden-bis-bindon (E II 7, 885) (I., *Bulet. Cluj* 3, 224; C. 1927 II, 69).

2-[ $\alpha$ -(2-Chlor-phenyl)- $\beta$ , $\beta$ -dicarbäthoxy-äthyl]-indandion-(1.3) C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <math>\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}> \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}\_6\text{H}\_4\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{CO}\_2 \cdot \text{C}\_6\text{H}\_5)\_2 und isomere Verbindungen s. E II 7, 752.

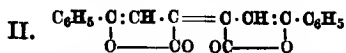
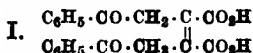
4. Oxo-carbonsäuren C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>.

1. 1.6-Dioxo-1.6-diphenyl-hexen-(3)-dicarbonssäure-(3.4),  $\alpha$ , $\beta$ -Diphenacyl-äthylen- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonssäure C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · C(CO<sub>2</sub>H) : C(CO<sub>2</sub>H) · CH<sub>2</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

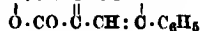
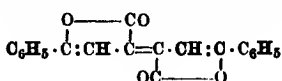
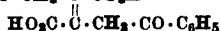
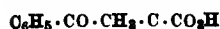
a) cis-Form, Diphenacylmaleinsäure, Formel I. B. Aus dem Di- $\gamma$ -lacton der enolisierten Diphenacylmaleinsäure (Formel II; Syst. Nr. 2771) durch Einw. von alkoh. Kali-



lauge (BOGERT, RITTER, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 364; *C.* 1924 II, 2333; *Am. Soc.* 46, 2878)<sup>1)</sup>. Eine weitere Bildung s. im folgenden Abschnitt. — Schuppen (aus Benzol). Wird oberhalb 120° dunkel, schmilzt nicht bei weiterem Erhitzen (B., R., *Am. Soc.* 46, 2877). Löslich in Essigester und Eisessig, sonst schwer löslich oder unlöslich. Löslich in wäsr. Alkalilauge mit tieferer Farbe. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid wieder in das Di- $\gamma$ -lacton der enolisierten Diphenacylmaleinsäure über.



b) *trans*-Form, Diphenacylfumarsäure, Formel III (H 920). *B.* Neben geringeren Mengen Diphenacylmaleinsäure beim Kochen des Di- $\gamma$ -lactons der enolisierten Diphenacylfumarsäure (Formel IV; Syst. Nr. 2771) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (BOGERT, RITTER,



III.

IV.

V.

*Pr. nation. Acad. USA.* 10, 364; *C.* 1924 II, 2333; *Am. Soc.* 46, 2877). — Gelbe Prismen (aus Essigester) oder Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, Essigester und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 130–140° oder beim Kochen mit Acetanhydrid in das Di- $\delta$ -lacton der enolisierten Diphenacylfumarsäure (Formel V; Syst. Nr. 2771) über.

2. **3.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1.2)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6 =$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Entspricht konfigurativ wahrscheinlich der  $\delta$ -Truxinsäure (E II 9, 684) (REIMER, *Am. Soc.* 46, 789). — *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters mit 10%iger Kalilauge (R., *Am. Soc.* 46, 788). — Nadeln (aus Benzol). F: 180°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts langsam unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Äther, Aceton, Methanol, Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol. — Zersetzt sich in Eisessig-Lösung teilweise. Liefert bei der Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung  $\delta$ -Truxinsäure.

**Dimethylester**  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt. — *B.* Bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von festem Benzylidenbrenztraubensäure-methylester in Benzol (REIMER, *Am. Soc.* 46, 788). — Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 117°; die Schmelze wird nach einigen Minuten gelb. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Zersetzt sich in Benzol-Lösung beim Kochen oder beim Belichten unter Gelbfärbung. Scheidet sich aus der Lösung in kaltem Methanol beim Eindunsten ölig aus.

3. **2.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6 =$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Entspricht konfigurativ wahrscheinlich der  $\alpha$ -Truxillsäure (E II 9, 686) (REIMER, *Am. Soc.* 46, 788). — *B.* Durch Verseifung der Dimethylester vom Schmelzpunkt 154° (s. u.) oder vom Schmelzpunkt 155° (S. 646) mit kalter alkoholischer Kalilauge (R., *Am. Soc.* 46, 787). — Nadeln mit wechselndem Wassergehalt (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 187° und zersetzt sich zwischen 190° und 200°; einige Präparate schmolzen unter Gasentwicklung zwischen 110° und 116°, wurden wieder fest und schmolzen erneut bei 187°. Beim Trocknen über Schwefelsäure oder in der Hitze entsteht ein braunes Harz. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedender Sodalösung  $\alpha$ -Truxillsäure. Bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure entsteht der Dimethylester vom Schmelzpunkt 155°.

**2.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3)-dimethylester vom Schmelzpunkt 154°**  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt. — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf festen Benzylidenbrenztraubensäure-methylester (REIMER, *Am. Soc.* 46, 786). — Krystalle (aus Aceton). F: 154° (unter Gelbfärbung); gibt mit der folgenden Verbindung Schmelzpunktsdepression. Sehr schwer löslich in siedendem Äther, Methanol und Alkohol, leicht in Benzol und siedendem Aceton. — Wird bei Bestrahlung mit Sonnenlicht in Benzol oder Methanol nicht verändert. Geht bei der Einw. von kalter methylalkoholischer Salzsäure in den isomeren Ester vom Schmelzpunkt 155° über. Reagiert nicht mit Brom; wird von kalter Permanganat-Lösung langsam angegriffen.

<sup>1)</sup> KUGEL (*A.* 299 [1898], 58) erhielt bei dieser Reaktion Diphenacylfumarsäure.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxyalsäure-(1.3)-dimethylester vom Schmelzpunkt 155°

$C_{22}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot HC \left\langle \begin{array}{c} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{array} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf die freie Säure oder den isomeren Dimethylester vom Schmelzpunkt 154° (REIMER, *Am. Soc.* 46, 787). — Nadeln (aus Methanol). F: 155°; gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunktd Depression. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Äther, unlöslich in Ligroin. — Zersetzt sich am Sonnenlicht schnell, im diffusen Licht langsam unter Gelbfärbung.

4. 2-m-Tolyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äthan-dicarbon säure-(1.1),  $\beta$ -m-Tolyl- $\beta$ -[indandion-(1.3)-yl-(2)]-isobornsteinsäure, 2-[ $\alpha$ -m-Tolyl- $\beta$ - $\beta$ -dicarboxy-äthyl]-indandion-(1.3), „m-Tolyli denindandion-malonsäure“  
 $C_{20}H_{18}O_6 = C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_{26}H_{24}O_6 = C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2-[3-Methyl-benzyliden]-indandion-(1.3) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol (IONESCU, SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 126; *C.* 1927 I, 602). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 135°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalilauge sind orange.

5. 2-p-Tolyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-äthan-dicarbon säure-(1.1),  $\beta$ -p-Tolyl- $\beta$ -[indandion-(1.3)-yl-(2)]-isobornsteinsäure, 2-[ $\alpha$ -p-Tolyl- $\beta$ - $\beta$ -dicarboxy-äthyl]-indandion-(1.3), „p-Tolyli denindandion-malonsäure“

$C_{20}H_{18}O_6 = C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (IONESCU, SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 124; *C.* 1927 I, 602). — Krystalle. F: 182° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert sauer; die alkal. Lösungen sind orange. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt  $\beta$ -p-Tolyl- $\beta$ -[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-propionsäure. Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 2-[4-Methyl-benzyliden]-indandion-(1.3). — Kupfersalz. Blaugrün. — Bleisalz. Orange.

Diäthylester  $C_{24}H_{24}O_6 = C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2-[4-Methyl-benzyliden]-indandion-(1.3) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat in siedendem absolutem Alkohol (IONESCU, SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 122, 123; *C.* 1927 I, 602). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalien sind orange. — Zerfällt beim Erhitzen auf 175° oder beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von 2-[4-Methyl-benzyliden]-indandion-(1.3).

5. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{20}O_6$ .

Verbindung  $C_{24}H_{24}O_6 = C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \\ C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle C_6H_5$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei m-Phenylen-diessigsäure-dimethylester, E II 9, 623.

i) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-26}O_6$ .

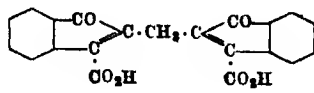
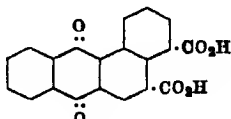
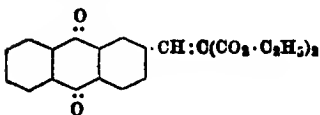
$\beta$ -Anthrachinonyl-(2)-äthyl- $\alpha$ - $\alpha$ -dicarbon säure-diäthylester, [Anthrachinonyl-(2)-methyl-]malonsäure-diäthylester  $C_{22}H_{16}O_6$ , Formel I. B. Beim Erhitzen von Anthrachinon-aldehyd-(2) mit Malonsäurediäthylester und wenig Piperidin auf 160—190° (RUGGLI, DISLER, *Helv.* 10, 945). — Hellolivfarbene Krystalle (aus Pyridin oder Eisessig). F: 223°.

k) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_6$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{10}O_6$ .

[Benzo-1'2':1.2-anthrachinon]-dicarbon säure-(3.3'), 1.2-Phthalyl-naphthalin-dicarbon säure-(4.5), Naphthanthrachinon-*peri*-dicarbon säure  $C_{20}H_{10}O_6$ , Formel II. B. Durch Oxydation von Acenaphthanthracen (E II 5, 644) mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (I. G. Farbenind., D. R. P. 485314; *C.* 1920 I, 1539; *Frdl.* 16,

1273). — Gelblich. Löst sich in Sodälösung und Alkalien mit gelber Farbe. — Geht beim Erhitzen oder beim Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln in das Anhydrid (Syst. Nr. 2503) über.



2. Oxo-carbonsäuren  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ .

3.3'-Dioxo-diindanyl-(2.2')-methan-dicarbonssäure-(1.1'), 2.2'-Methylen-bis-inden-(1-on-(3)-carbonsäure-(1)), Methylen-bis-indoncarbonsäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , Formel III. B. Neben dem Diäthylester bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure auf Methylen-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester (S. 664) unter Eiskühlung (GAULT, FUNKE, C. r. 179, 536; Bl. [4] 41, 480). — Nicht rein erhalten. Rot, amorph. F: ca. 170°. Unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure (G., F., Bl. [4] 41, 483). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung oder mit Chromessigsäure Phthalsäure (G., F., Bl. [4] 41, 484). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung erhält man eine amorphe Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , die beim Kochen mit verd. Salpetersäure das Ausgangsmaterial zurückliefert (G., F., Bl. [4] 41, 486). Bei der Einw. von Thionylchlorid, zuletzt in der Wärme, entsteht eine bei 129° schmelzende, 5—6% Chlor enthaltende Substanz (G., F., Bl. [4] 41, 487). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man ein tiefrotes, amorphes, in Natriumdicarbonat-Lösung unlösliches Produkt der annähernden Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , das zwischen 145° und 150° schmilzt und bei der Oxydation mit Permanganat Phthalsäure liefert (G., F., Bl. [4] 41, 489). — Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Dunkelrotes, sehr hygroskopisches, amorphes Pulver. Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol (G., F., Bl. [4] 41, 488).

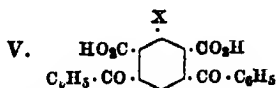
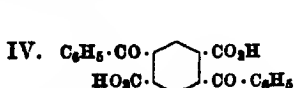
Diäthylester  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \left[ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_2 \text{CH}_2$ . B. Bei tropfenweiser Zugabe von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Methylen-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester in 96%igem Alkohol bei 0° und 24-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches (GAULT, FUNKE, Bl. [4] 41, 480, 491). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 150°.

3. Oxo-carbonsäuren  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

1. 2.5-Dibenzoyl-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2.5-Dibenzoyl-terephthalsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Formel IV (E I 445). B. Entsteht analog 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure (s. u.) aus 1.4-Dimethyl-2.5-dibenzoyl-benzol (DE DIESBACH, Helv. 6, 546). — F: 263—264°.

2.5-Bis-[4-brom-benzoyl]-terephthalsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Br}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. s. S. 648 bei 4.6-Bis-[4-brom-benzoyl]-isophthalsäure (?). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 306° bis 309° (unkorr.; Zers.) (PHILIPPI, AUSLAENDER, M. 42, 3), 302° (MACHEK, M. 56 [1930], 126). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroin, Petroläther und Schwefelkohlenstoff (Ph., Av.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° 2.9-Dibrom-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 869) und andere Produkte (Ph., Av.).

2. 2.4-Dibenzoyl-benzol-dicarbonssäure-(1.5), 4.6-Dibenzoyl-isophthalsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Formel V (X = H) (E I 445). B. Aus 1.3-Dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzol durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) bei 200° oder durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) bei 160° und mit alkal. Permanganat-Lösung (DE DIESBACH, Helv. 6, 546). — F: 307—309°.



2-Chlor-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}$ , Formel V (X = Cl). B. Durch aufeinanderfolgende Oxydation von 2-Chlor-1.3-dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr bei 170° und mit alkal. Permanganat-Lösung (DE DIESBACH, JANZEN, Helv. 11, 728). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—157°. Löslich in siedendem Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzol und Ligroin. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° entsteht 6-Chlor-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (1-Chlor-2.3-phthalyl-anthrachinon).

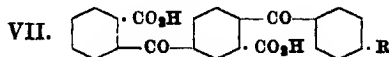
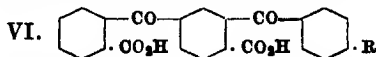
**4.6-Bis-[2.5-dichlor-benzoyl]-isophthalsäure**  $C_{22}H_{10}O_4Cl_4 = (C_6H_3Cl_2 \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-4.6-bis-[2.5-dichlor-benzoyl]-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 200° (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 547). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 264—266° (Zers.). Löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in warmem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat 1.4.8.11-Tetrachlor-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 868).

**Dimethylester**  $C_{24}H_{14}O_6Cl_4 = (C_6H_3Cl_2 \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 547). — Krystalle (aus Aceton). F: 178°.

**2-Brom-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure**  $C_{22}H_{12}O_6Br$ , Formel V auf S. 647 (X = Br). B. Analog 2-Chlor-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure (S. 647) (DE DIESBACH, JANZEN, *Helv.* 11, 728). — F: 206°.

**4.6-Bis-[4-brom-benzoyl]-isophthalsäure (?)**  $C_{22}H_{12}O_6Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$ . B. Neben 2.5-Bis-[4-brom-benzoyl]-terephthalsäure beim Erwärmen von Pyromellitsäuredianhydrid (Syst. Nr. 2797) mit Brombenzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (PHILIPPI, AUSLAENDER, *M.* 42, 3; vgl. MACHEK, *M.* 56 [1930], 130). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unter Verfärbung zwischen 256° und 260° (PH., AU.), zwischen 250° und 260° (M.). Leichter löslich als 2.5-Bis-[4-brom-benzoyl]-terephthalsäure (PH., AU.; M.). — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° in 2.10-Dibrom-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (?) (E II 7, 869) über (PH., AU.; vgl. M.).

**2-Nitro-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure**  $C_{22}H_{12}O_6N$ , Formel V auf Seite 647 (X = NO<sub>2</sub>). B. Aus 2-Nitro-1.3-dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzol durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr bei 200° und mit alkal. Permanganat-Lösung (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 617). — Nadeln (aus Wasser). F: 235—238°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—200° 6-Nitro-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 869).



**3. 2-Benzoyl-4 (oder 5) - [2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{22}H_{14}O_6$ , Formel VI oder VII (R = H). B. Aus dem Anhydrid der Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3.4')<sup>1)</sup> durch Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid bei Siedetemperatur (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 612). — Gelbes Pulver. F: 177—180°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-[2-Carboxy-benzoyl]-anthrachinon (S. 630) und geringe Mengen anderer Produkte.

**4. Oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{16}O_6$ .**

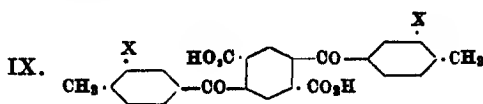
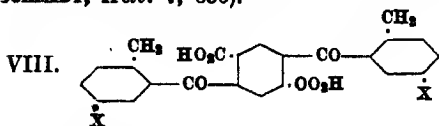
**2-p-Toluy-4 (oder 5) - [2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{23}H_{16}O_6$ , Formel VI oder VII (R = CH<sub>3</sub>) (H 922 als 2-[x-Methyl-benzoyl]-4 (oder 5)-[2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure bezeichnet). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-6 (oder 7)-[2-carboxy-benzoyl]-anthrachinon (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 613).

**5. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{18}O_6$ .**

**1. 2.5-Di-o-toluy-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2.5-Di-o-toluy-terephthalsäure**  $C_{24}H_{18}O_6$ , Formel VIII (X = H).

**2.5-Bis-[5-chlor-2-methyl-benzoyl]-terephthalsäure**  $C_{26}H_{16}O_6Cl_2$ , Formel VIII (X = Cl). B. s. S. 649 im Artikel 4.6-Bis-[5-chlor-2-methyl-benzoyl]-isophthalsäure. — Krystalle (aus Eisessig). F: 325° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 650).

**Dimethylester**  $C_{28}H_{20}O_6Cl_2 = (CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . F: 182° (DE DIESBACH SCHMIDT, *Helv.* 7, 650).



**2. 2.5-Di-p-toluy-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2.5-Di-p-toluy-terephthalsäure**  $C_{24}H_{18}O_6$ , Formel IX (X = H) (E I 445). B. Wurde beim Erhitzen von Pyro-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu CLAR, *B.* 75 [1942], 1283.

mellitsäuredianhydrid mit Toluol und Aluminiumchlorid (vgl. E I 445) nur in geringer Menge erhalten (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 648).

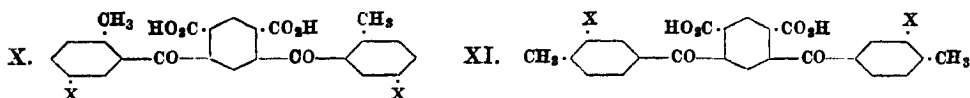
**Dimethylester**  $C_{26}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 203° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 648). Schwer löslich in Alkohol.

**2.5-Bis-[3-chlor-4-methyl-benzoyl]-terephthalsäure**  $C_{24}H_{16}O_6Cl_2$ , Formel IX (X = Cl). B. s. unten bei 4.6-Bis-[3-chlor-4-methyl-benzoyl]-isophthalsäure. — Krystalle (aus Eisessig). F: 315° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 649). Schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen in auf 180° erhitzte 90%ige Schwefelsäure 3.10-Dichlor-2.9-dimethyl-pentacendichinon-(5.14; 7.12).

**Dimethylester**  $C_{26}H_{20}O_6Cl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 241° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 649).

**3. 2.4-Di-*o*-toluyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Di-*o*-toluyl-isophthalsäure**  $C_{24}H_{18}O_6$ , Formel X (X = H).

**4.6-Bis-[5-chlor-2-methyl-benzoyl]-isophthalsäure**  $C_{24}H_{16}O_6Cl_2$ , Formel X (X = Cl). B. Neben sehr geringen Mengen 2.5-Bis-[5-chlor-2-methyl-benzoyl]-terephthalsäure beim Erhitzen von Pyromellitsäuredianhydrid mit 4-Chlor-toluol und Aluminiumchlorid auf 135°



(DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 650). — Krystalle (aus Eisessig). F: 313°. Leicht löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 180° 4.8-Dichlor-1.11-dimethyl-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 872).

**Dimethylester**  $C_{26}H_{20}O_6Cl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . F: 164—165° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 650).

**4. 2.4-Di-*p*-toluyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Di-*p*-toluyl-isophthalsäure**  $C_{24}H_{18}O_6$ , Formel XI (X = H) (E I 445). Liefert bei kurzem Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 180° 2.10-Dimethyl-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 872) (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 648).

**Dimethylester**  $C_{26}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 648). Leicht löslich in Alkohol.

**4.6-Bis-[3-chlor-4-methyl-benzoyl]-isophthalsäure**  $C_{24}H_{16}O_6Cl_2$ , Formel XI (X = Cl). B. Neben 2.5-Bis-[3-chlor-4-methyl-benzoyl]-terephthalsäure beim Erhitzen von Pyromellitsäuredianhydrid mit 2-Chlor-toluol und Aluminiumchlorid auf 135° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 648). — Krystalle (aus Eisessig). F: 302°. Leicht löslich in Eisessig. — Wird durch 90%ige Schwefelsäure bei 180° in 3.9-Dichlor-2.10-dimethyl-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 872) übergeführt.

**Dimethylester**  $C_{26}H_{20}O_6Cl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . F: 234—235° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 649).

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{26}H_{22}O_6$ .

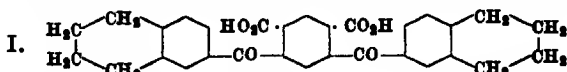
**1. 2.5-Bis-[3.4-dimethyl-benzoyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.4) (?)**. **2.5-Bis-[3.4-dimethyl-benzoyl]-terephthalsäure (?)**  $C_{26}H_{22}O_6$ , Formel XII. B. s. im nachfolgenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 312° (PHILIPPI, SEKA, *M.* 48, 626; vgl. a. SEKA, SCHMIDT, SEKORA, *M.* 47, 639). Schwer löslich in Eisessig.



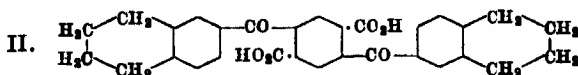
**2. 2.4-Bis-[3.4-dimethyl-benzoyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.5) (?)**, **4.6-Bis-[3.4-dimethyl-benzoyl]-isophthalsäure (?)**  $C_{26}H_{22}O_6$ , Formel XIII. B. Neben 2.5-Bis-[3.4-dimethyl-benzoyl]-terephthalsäure (?) beim Erhitzen von Pyromellitsäuredianhydrid mit *o*-Xylol und Aluminiumchlorid auf 100° (PHILIPPI, SEKA, *M.* 48, 626). — Krystalle (aus Eisessig). F: 250°. Leicht löslich in Eisessig.

**l) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-34}O_6$ .**

**2.4-Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzol-dicarbonssäure-(1.5), 4.6-Di-[tetraloyl-(6)]-isophthalsäure  $C_{30}H_{36}O_6$ , Formel I.** B. Aus Pyromellitsäuredianhydrid und Tetralin beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel auf 80° (PHILIPPI, SEKA, *M.* 45, 265), in Benzol auf 60—70° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 653)



oder besser in Tetrachloräthan auf 70—80° (CLAR, *B.* 75 [1942], 1330, 1336). — Wird von DE DIESBACH, SCHMIDT als einheitlich angesehen; nach CLAR liegt wahrscheinlich ein Gemisch mit geringen Mengen 2.5-Di-[tetraloyl-(6)]-terephthalsäure (Formel II) vor. — Kristalle (aus Alkohol). F: 289—290° (DE D., SCH.). — Wird durch konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure bei 100° oder durch 90%ige Schwefelsäure bei 150—180° oxydiert (DE D., SCH.).



**m) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-38}O_6$ .**

**1. Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{10}O_6$ .**

**Anthanthron-dicarbonssäure-(4.10)-dinitril, 4.10-Dicyan-anthanthron  $C_{24}H_{10}O_2N_2$ , Formel III.** B. Durch Kochen von 4.10-Dibrom-anthanthron (E II 7, 784) mit Kupfer(I)-cyanid in Benzylcyanid oder Chinolin (I. G. Farbenind., E. P. 307481; D. R. P. 510482; *Frdl.* 17 [1930], 1247). — Rotbraune Prismen (aus Naphthalin oder Chinolin). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe orangerot.

**2. Oxo-carbonsäuren  $C_{30}H_{22}O_6$ .**

**1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetraphenyl-butan-dicarbonssäure-(2.3),  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dibenzoyl-bernsteinsäure  $C_{30}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .** B. Das Anhydrid  $C_{30}H_{18}O_5$  (Kristalle aus Alkohol; F: 243°) wurde einmal bei 2-monatigem Aufbewahren des Dinitrils mit konz. Schwefelsäure erhalten (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 198).

**Dinitril, 1.2-Diphenyl-1.2-dibenzoyl-1.2-dicyan-äthan  $C_{30}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(CN)]_2$ .** B. Beim Behandeln von Phenylbenzoylacetonitril mit Natriumnitrit-Lösung in Eisessig (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 197). — Kristalle (aus Toluol + Alkohol). F: 207° (unter Gelbfärbung). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Verseifung s. o.

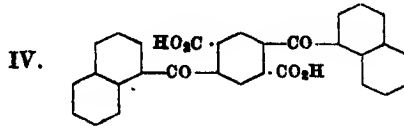
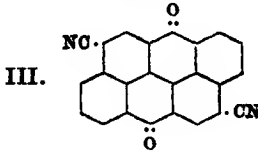
**3. Oxo-carbonsäuren  $C_{31}H_{24}O_6$ .**

**4.4'-Dibenzoyl-dibenzylmalonsäure-diäthylester  $C_{31}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus Natriummalconester und 4-Benzoyl-benzylbromid in siedendem Benzol (WIRRIC, LEO, *B.* 62, 1408). — Ist dimorph; man erhält aus der methylalkoholischen Lösung bei langsamer Krystallisation die instabile Form (Nadeln; F: 103—104°), bei rascher Krystallisation die stabile Form (Blättchen; F: 108—109°). Die instabile Form geht bei längerer Berührung mit dem Lösungsmittel in die stabile über; die beiden Formen lassen sich durch Animpfen der gesättigten Lösungen ineinander umwandeln. — Schwer verseifbar.

**4. Oxo-carbonsäuren  $C_{33}H_{28}O_6$ .**

**Bis- $[\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-cyanessigsäure-methylester  $C_{33}H_{28}O_4N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .** B. Bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2543). Neben überwiegenden Mengen  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bei der Kondensation von Benzylidenacetophenon mit Cyanessigsäuremethylester in siedender Natriummethylat-Lösung (K., G., M., *Am. Soc.* 44, 2541). — Kristalle (aus Chloroform + Methanol). F: ca. 226°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Chloroform.

Bis-[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-chlor-benzoyl)-äthyl]-cyanessigsäure-methylester  $C_{24}H_{27}O_2NCl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben überwiegenden Mengen  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-benzoyl]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bei der Umsetzung von 4'-Chlor-chalkon  $C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$  mit Cyanessigsäuremethylester in siedender Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, GRAUSTEIN, MERRILL, *Am. Soc.* 44, 2542). — Prismen. F: 230—232°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem Chloroform, Aceton und Benzol.



### n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_6$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{30}H_{18}O_6$ .

1. 2,5-Di- $\alpha$ -naphthoyl-benzol-dicarbonssäure-(1,4), 2,5-Di- $\alpha$ -naphthoyl-terephthalsäure  $C_{30}H_{18}O_6$ , Formel IV. B. s. u. bei 4,6-Di- $\alpha$ -naphthoyl-isophthalsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 316° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 651). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Phosphorperoxyd auf 300—310° 1,2;8,9-Dibenzo-pentacendichinon-(5,14;7,12)(?) (E II 7, 878) (DE D., SCH., vgl. CLAR, B. 76 [1943], 257, 262).

2. 2,4-Di- $\alpha$ -naphthoyl-benzol-dicarbonssäure-(1,5), 4,6-Di- $\alpha$ -naphthoyl-isophthalsäure  $C_{30}H_{18}O_6$ , Formel V. B. Neben 2,5-Di- $\alpha$ -naphthoyl-terephthalsäure beim Erwärmen von Pyromellitsäuredianhydrid mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Benzol auf 50—60° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 647, 651; vgl. dazu CLAR, B. 76 [1943], 257, 262). — Krystalle mit 1—2  $H_2O$  (aus Alkohol). Wird erst bei 160° wasserfrei. F: 302° (DE D., SCH.). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Phosphorperoxyd auf 300—310° 1,2; 10,11-Dibenzo-pentacendichinon-(5,14; 7,12)(?) (E II 7, 878) (DE D., SCH., *Helv.* 7, 652; vgl. CL.).

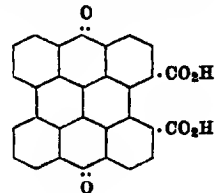
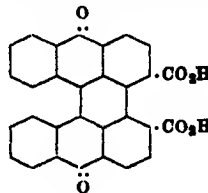
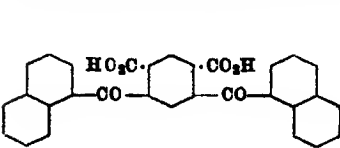
Dimethylester  $C_{32}H_{22}O_6 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . F: 205° (DE DIESBACH, SCHMIDT, *Helv.* 7, 651).

#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_6$ .

Bis-[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-vinyl]-cyanessigsäure-methylester  $C_{24}H_{26}O_4N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5)]_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Umsetzung von Phenyl-benzoyl-acetylen mit Cyanessigsäuremethylester in sehr verd. Natriummethylat-Lösung (KÖHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 749). — Gelbe Nadeln (aus Benzol und Aceton). F: 209°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol und Aceton. — Wird durch Permanganat in Aceton zu Benzoesäure oxydiert.

### o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_6$ .

1,2;11,12-Dibenzo-perylenchinon-(3,10)-dicarbonssäure-(6,7), Meso-benzdianthron-dicarbonssäure-(2,2'), Helianthron-dicarbonssäure-(2,2')



V.

VI.

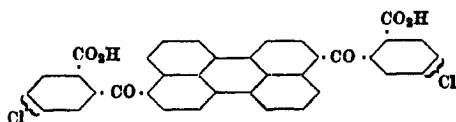
VII.

$C_{22}H_{14}O_6$ , Formel VI. B. Beim Behandeln von Dianthrachinonyl-(1,1')-dicarbonssäure-(2,2') (S. 666) mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei 50—57° (SCHOLL, TÄNZER, A. 433, 171, 181). — Nicht rein erhalten. Dunkelorange-gelb. Löslich in Ammoniak mit brauner Farbe. — Die schmutzgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure verändert sich im Dunkeln nicht; sie färbt sich bei Belichtung oder bei Zusatz von wenig Kaliumdichromat, wahrscheinlich infolge Bildung

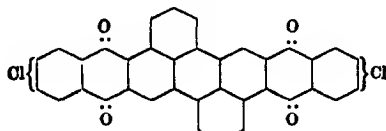
von Mesonaphthodianthron-dicarbonssäure-(2.2') (Formel VII) auf S. 651), braun-  
stichig rot; dieselbe Umwandlung erfolgt anscheinend beim Kochen mit nicht zu verdünnter  
Natronlauge. Gibt mit  $Na_2S_2O_4$  in sehr verdünnter oder kalter Natronlauge eine grüne, in  
warmer Natronlauge eine gelbe bis gelbbraune Küpe. Beim Kochen mit Zinkstaub und  
Ammoniak entsteht eine grüne Küpe, die sich an der Luft wieder braun färbt.

p) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_6$ .

3.9-Bis-[4(oder 5)-chlor-2-carboxy-benzoyl]-perylene, Perylen-di-4-chlor-phthaloyl-  
säure  $C_{30}H_{16}O_6Cl_2$ , Formel VIII. B. Durch längeres Kochen von Perylen und [4-Chlor-



VIII.

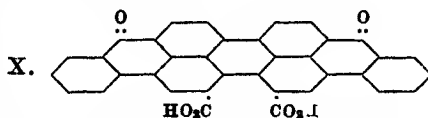


IX.

phthalsäure]-anhydrid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, neben geringen Mengen  
3-[4(oder 5)-Chlor-2-carboxy-benzoyl]-perylene (ZINKE, GORBACH, SCHIMKA, *M.* 48, 597). — Braune  
Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 350° (unkorr.; Zers.). Löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin  
und Chinolin, schwer löslich in niedrigersiedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in konz.  
Schwefelsäure ist blau und wird beim Aufbewahren erst grün, schließlich gelbgrün. — Liefert  
beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 170° 2.3; 8.9-Bis-[4(oder 5)-chlor-phthalyl]-perylene  
(Formel IX; E II 7, 879).

q) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-56}O_6$ .

Violanthron-dicarbonssäure-(Bz 2.Bz 2'), Dibenzanthron-dicarbonssäure-  
(Bz 2.Bz 2')  $C_{30}H_{16}O_6$ , Formel X. B. Aus  
Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2) durch Erhitzen mit  
alkoh. Kalilauge auf 185—200° und Behandeln  
des Reaktionsprodukts mit Luftsauerstoff (GEOR-  
GEACOPOL, *Bulet.* 28, 13; *C.* 1926 II, 891). — Blau-  
schwarze Krystalle (aus Chinolin). Unlöslich in  
den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Färbt Baum-  
wolle aus blauer Küpe dunkelblau. [KOBEL]



5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-8}O_7$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_9H_8O_7$ .

Cyclopentanon-(3)-tricarbonssäure-(1.2.4)-triäthylester  $C_{14}H_{20}O_7 =$   
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \begin{cases} CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}$  (H 924; E I 447). Zur Bildung aus Natriummalonsäure-  
diäthylester und Itaconsäurediäthylester (vgl. E I 447) oder Citraconsäurediäthylester (vgl.  
H 924) vgl. INGOLD, SHOPPÉE, THORPE, *Soc.* 1926, 1484. —  $K_{P_{16}}$ : 205—210°.

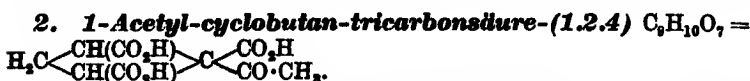
2. Oxo-carbonsäuren  $C_9H_{10}O_7$ .

1. Cyclopentanon-(5)-dicarbonssäure-(1.4)-essigsäure-(2)  $C_9H_{10}O_7 =$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad OC \quad \quad \quad CH \cdot CO_2H$

Triäthylester  $C_{15}H_{22}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von  
Buten-(2)-dicarbonssäure-(1.4)-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol auf dem Wasser-  
bad, neben Butan-dicarbonssäure-(1.4)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (FARMER, *Soc.* 123, 3329). —

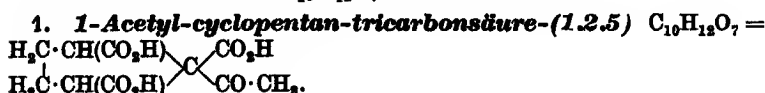


Öl.  $Kp_{16}$ : 210°. Leicht löslich in Alkallauge. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure Cyclopentanon-(3)-essigsäure-(1).

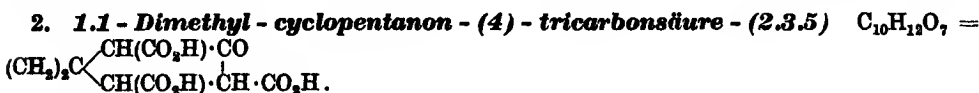


Triäthylester  $C_{16}H_{22}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus Racem- und Meso-Form; E II 2, 567) mit Natriumacetessigester in Alkohol (ING, PERKIN, Soc. 127, 2397). —  $Kp_{16}$ : 195°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge die niedrigerschmelzende Meso-Form der Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) (E II 9, 703).

### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_7$ .



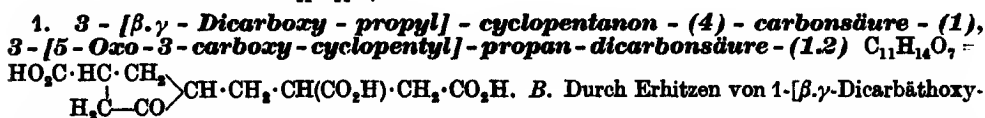
Triäthylester  $C_{16}H_{24}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Durch Umsetzung von Natriumacetessigester mit höherschmelzendem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II 2, 578) in siedendem Alkohol (BERNTON, ING, PERKIN, Soc. 125, 1498). — Öl. Nicht rein erhalten.  $Kp_{16}$ : 181—190°. — Liefert bei der Hydrolyse dl-trans-cis-cis-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) (E II 9, 703).



Triäthylester  $C_{16}H_{24}O_7 = (CH_3)_2C_5H_4O(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$  (E I 448). Neutralisiert in alkoh. Lösung 1 Mol 0,1 n-Natronlauge (Phenolphthalein) (TORVONEN, Comment. phys.-math. Helsingfors 1 [1922/23], Nr. 26, S. 25; C. 1923 I, 1356). — Entfärbt bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 2 Mol Brom.

E I 448 Z. 25—26 v. o. statt „5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylesters-(2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopentan-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylesters-(3)“ lies „5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopentan-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylesters“.

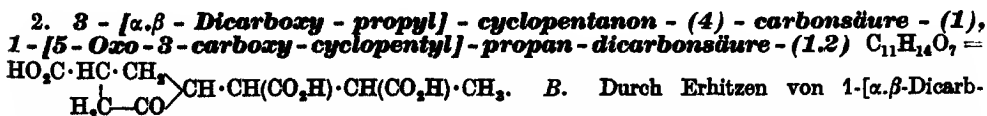
### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_7$ .



B. Durch Erhitzen von 1-[ $\beta, \gamma$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester mit 30%iger Salzsäure unter Verdampfen des entstandenen Alkohols (INGOLD, SHOPPÉE, Soc. 1926, 1916). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 173°. — Liefert bei der Einw. von Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung Hexan-tetracarbonsäure-(1.2.4.6)(?) (E II 2, 707).

Triäthylester  $C_{17}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (INGOLD, SHOPPÉE, Soc. 1926, 1917). —  $Kp_{16}$ : 247°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Semicarbazon des Triäthylesters  $C_{15}H_{20}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_4(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105° (INGOLD, SHOPPÉE, Soc. 1926, 1917).



B. Durch Erhitzen von 1-[ $\alpha, \beta$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester mit 30%iger Salzsäure unter Abddestillieren des entstandenen Alkohols (INGOLD, SHOPPÉE, Soc. 1926, 1917). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 148—149°.

3. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)  $C_{11}H_{14}O_7 =$   
 $(CH_3)_3C \begin{array}{l} \diagup CH(CO_2H) - CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(CH_3)(CO_2H) \cdot CO \end{array}$

Triäthylester  $C_{17}H_{22}O_7 = (CH_3)_3C_2H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$  (E I 448). Zur Konstitution vgl. TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 7; C. 1927 II, 1248. — Zur Bildung vgl. T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 15; C. 1927 II, 1248. — Neutralisiert in alkoh. Lösung ca. 1 Mol 0,1 n-Natronlauge (T., *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1 [1922/23], Nr. 26, S. 28). — Entfärbt in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat ca. 1 Mol Brom (T., *Comment. phys.-math. Helsingfors* 1 [1922/23], Nr. 26, S. 28). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) (T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 16).

b) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_7$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_7H_4O_7$ .

Cyclopentantrion-(2.4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester  $C_{11}H_{12}O_7 =$   
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CO \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown OC \cdot CO \end{array}$  (H 925). B. Entsteht aus Acetondicarbonsäure-diäthylester und Diäthyloxalat (vgl. H 925) auch in Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther + Alkohol (WISLICIENUS, MELMS, A. 436, 112). —  $K_2C_{11}H_{10}O_7$ .

2. Oxo-carbonsäuren  $C_8H_6O_7$ .

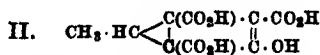
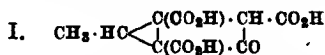
Bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester (?), Ketobicyclo-pentantricarbonsäuretrimethylester(?)  $C_{11}H_{12}O_7 = H_3C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$  (?).

B. Durch Kondensation von 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester mit Natriummalonsäuredimethylester in siedendem Methanol (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2390, 2396). — Kristalle (aus verd. Methanol). F: 200°. Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. —  $NaC_{11}H_{11}O_7$ . Blaßgelbe Kristalle (aus Methanol). Schwer löslich in Methanol, ziemlich leicht in Wasser.

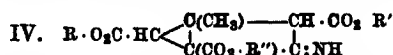
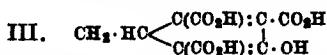
Bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (?)  $C_{14}H_{18}O_7 =$   
 $C_2H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Natriummalonester mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus Raem- und Meso-Form; E II 2, 567) oder mit 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester in siedendem Alkohol (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2394, 2395). — Dickes rotes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_9H_6O_7$ .

1. 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) bzw. 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-ol-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) bzw. 3-Methyl-cyclopentadien-(1.4)-ol-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)  $C_9H_6O_7$ , Formel I bzw. II bzw. III bzw. weitere desmotope Formen.



Dimethylester  $C_{11}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot C_4H_8O(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Dikaliumverbindung entsteht bei längerem Aufbewahren der Natriumverbindung des Trimethylesters (s. u.) mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge (GOSS, INGOLD, *Soc.* 1928, 1273). — Das Kaliumsalz zersetzt sich bei der Einw. von Säure unter Bildung von 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2 oder 1.4)-monomethylester (S. 598). —  $K_2C_{11}H_{10}O_7$ . Gelber Niederschlag.

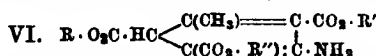
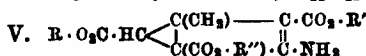


Trimethylester  $C_{12}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot C_5H_8O(CO_2 \cdot CH_3)_3$ . B. Bei der Einw. von Malonsäuredimethylester auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-glutarsäure-dimethylester in Natriummethylat-Lösung, zuletzt in der Wärme (GOSS, INGOLD, *Soc.* 1928, 1272). — Öl.  $Kp_1$ : 180°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 5(oder 1)-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon(3)-carbonsäure-(1 oder 5) (S. 434). —  $NaC_{12}H_{12}O_7$ . Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 270° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Triäthylester  $C_{15}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot C_2H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Analog dem Trimethylester (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1272). — Natriumsalz. Gelb. *F.*: ca. 70°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2. 1-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)  $C_7H_8O_7 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(CO_2H) \cdot CO \end{matrix}$

3-Imino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentan-tricarbonsäure-(2.4.5)-dimethylester-(2.5 oder 4.5) bzw. 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-dimethylester-(2.5 oder 4.5) bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-dimethylester-(1.3 oder 3.4)  $C_{11}H_{18}O_6N$ , Formel IV bzw. V bzw. VI (R und R' =  $CH_3$ ,



R'' = H oder R und R'' =  $CH_3$ , R' = H) bzw. desmorphe Formen. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester mit Cyanessigsäuremethylester in überschüssiger Natriummethylat-Lösung (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1275). Aus der niedrigerschmelzenden Form des Trimethylesters (s. u.) bei längerer Einw. von methylalkoholischer Kalilauge (G., I.). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 226° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — Das Kaliumsalz ist gelb.

3-Imino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentan-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylester bzw. 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylester bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-trimethylester  $C_{15}H_{20}O_6N$ , Formel IV bzw. V bzw. VI (R, R' und R'' =  $CH_3$ ).

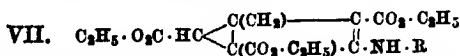
a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Einw. von überschüssiger Natriummethylat-Lösung auf ein Gemisch von 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester und Cyanessigsäuremethylester oder auf 1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-cyanessigsäure-(1)-trimethylester (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1274). — Krystalle (aus Benzol oder Äther). *F.*: 186° (Zers.). Schwer löslich in kalter Alkalilauge, leicht in Salzsäure. — Geht beim Aufbewahren in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 130° (Zers.) (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1274). Ziemlich leicht löslich in Alkalilauge und in Mineralsäuren. Gibt mit diazotiertem Anilin einen roten Niederschlag. — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat erhält man neben wenig Oxalsäure trans- $\alpha$ -Methyl-glutaconsäure (E II 2, 657), niedrigerschmelzende  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (E II 2, 659) und  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure. Bei mehrwöchiger Behandlung mit Kaliumpersulfat und etwas Silberoxyd bei 20–40° entstehen Oxalsäure, Cumarsäure und vielleicht auch etwas Maleinsäure. Die Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung, mit Chromessigsäure oder mit Natriumchlorat und Osmium(VIII)-oxyd führt nur zu Oxalsäure. Liefert bei längerer Einw. von methylalkoholischer Kalilauge den Dimethylester (s. o.) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 97°. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man 5(oder 1)-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1 oder 5) (S. 434).

3-Imino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentan-tricarbonsäure-(2.4.5)-diäthylester-(2.5 oder 4.5) bzw. 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-diäthylester-(2.5 oder 4.5) bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-diäthylester-(1.3 oder 3.4)  $C_{13}H_{17}O_6N$ , Formel IV bzw. V bzw. VI (R und R' =  $C_2H_5$ , R'' = H oder R und R'' =  $C_2H_5$ , R' = H). *B.* Aus dem Triäthylester (s. u.) bei 24-stdg. Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1278). — Krystalle (aus Xylol). *F.*: 190° (Zers.) (G., I., *Soc.* 1928, 1277).

3-Imino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentan-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylester bzw. 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylester bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester  $C_{15}H_{21}O_6N$ , Formel IV bzw. V bzw. VI (R, R' und R'' =  $C_2H_5$ ). *B.* Bei der Einw. von Cyanessigsäure-äthylester auf 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester in überschüssiger Natriumäthylat-Lösung, neben geringen Mengen des Diäthylesters (s. o.) (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1277). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 107°. Wird aus saurer Lösung durch starke Verdünnung mit Wasser gefällt; eine Lösung in Alkohol scheidet auf Zusatz von Natronlauge das Natriumsalz aus. —  $NaC_{15}H_{20}O_6N$ . Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

3-Methylamino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylester  $C_{15}H_{22}O_6N$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ) bzw. desmorphe Formen. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der Natriumverbindung des 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylesters mit Methyljodid in Alkohol (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1277). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 113°.



3-Äthylamino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylester  $C_{17}H_{22}O_8N$ , Formel VII auf Seite 655 ( $R = C_2H_5$ ). B. Analog der vorangehenden Verbindung (Goss, INGOLD, Soc. 1928, 1277). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $118^\circ$ .

#### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_7$ .

1. 1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dicarbonsäure-(3.5)  $C_{10}H_{10}O_7 =$   

$$OC \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$$

Diäthylester (?), C-Dimethyl-phloroglucindicarbonsäure-diäthylester (?)  $C_{14}H_{18}O_7 =$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phloroglucindicarbonsäure-diäthylester (S. 406) mit Dimethylsulfat in 1n-Lauge bei  $0^\circ$  (LEVORS, DZENZEL, A. 440, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $147-149^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton und warmem Äther, schwer in warmem Petroläther. Mäßig löslich in Dicarbonat-Lösung, leicht in Sodaaesung und verd. Lauge. Gibt mit konz. Salpetersäure eine gelbliche, mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung.

2. 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)  $C_{10}H_{10}O_7 =$   

$$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array}$$

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3)  $C_{12}H_{14}O_7 =$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (H 926; E I 449). Gibt mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung eine tiefgrüne Färbung, die über Violett in Braun übergeht (TOIVONEN, Comment. phys.-math. Helsingfors 1 [1922/23], Nr. 26, S. 32; C. 1928 I, 1356).

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(1.2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.3)  $C_{14}H_{18}O_7 =$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (H 926; E I 449).  $n_D^{20}$ : 1,5022 (unterkühlt) (TOIVONEN, Comment. phys.-math. Helsingfors 1 [1922/23], Nr. 26, S. 26; C. 1928 I, 1356). — Die Kaliumverbindung gibt mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung eine tiefgrüne, über Schmutzviolett in Braun übergehende Färbung.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester  $C_{16}H_{22}O_7 =$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  (H 926; E I 449). Man erhält den freien Ester durch Schütteln der Natriumverbindung mit Äther und verd. Schwefelsäure (TOIVONEN, Comment. phys.-math. Helsingfors 1 [1922/23], Nr. 26, S. 24; C. 1928 I, 1356). — Dicke, farblose bis gelbliche Flüssigkeit von schwachem angenehmem Geruch.  $n_D^{20}$ : 1,4879 (T., Comment., S. 24). Neutralisiert in alkoh. Lösung ca. 1 Mol 0,1n-Natronlauge (Phenolphthalein) (T., Comment., S. 24). — Verändert sich bei der Destillation unter vermindertem Druck und bei längerem Aufbewahren (T., Comment., S. 24). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad. 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester (T., Comment., S. 24). Entfärbt bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig ca. 1 Mol Brom (T., Comment., S. 24). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (s. u.) (T., Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 29, Nr. 20, S. 15; C. 1927 II, 1248).

#### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_7$ .

1. 5-Methyl-2-äthyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) oder 2-Methyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)  $C_{11}H_{12}O_7 =$   

$$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array} \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array}$$

Trimethylester  $C_{14}H_{18}O_7 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$ . B. Bei mehrstündigem Kochen der Natriumverbindung des 5-Methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylesters mit Äthyljodid in Alkohol (Goss, INGOLD, Soc. 1928, 1273). — Öl.  $K_p$ :  $210^\circ$ .

2. 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) oder 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)  $C_{11}H_{12}O_7 =$   

$$(\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array} \quad \text{oder} \quad (\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \end{array}$$

Triäthylester  $C_{17}H_{24}O_7 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  (H 927; E I 449). Ist nach TOIVONEN (Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 29, Nr. 20, S. 13; C. 1927 II, 1248; vgl. a. INGOLD, Ann. Rep. Progr. Chem.

24 [1928], 117) ein Gemisch aus ca. 28% bicyclischem und 72% monocyclischem Ester. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (vgl. E I 450) 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (S. 654) (T., *Comment. phys.-math. Helsingfors* 26, 27; C. 1928 I, 1356; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 15). Zur Konstitution des beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern entstehenden Lactons (vgl. H 927) vgl. T., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 20, S. 12.

## 6. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_7$ .

1.1.3-Trimethyl-2.6-dicyan-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester bzw. 2.2.6-Trimethyl-1.3-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2N_2 =$   
 $OC \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{C(CH}_3\text{)} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C(CN) \cdot CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $HO \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{C(CN)} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{C(CH}_3\text{)} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C(CN) \cdot CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 (H 927). B. Bei Einw. von überschüssiger Natriumäthylat-Lösung auf Isopropyliden-cyanessigsäure-äthylester (BIRCH, KON, *Soc.* 128, 2447). — F: 135°.

## c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$ .

### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_7$ .

5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(4) bzw. 1.1-Tetramethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(5), Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-monoäthylester  $C_{14}H_{16}O_7$ , Formel I bzw. II (R und R' = H; R'' =  $C_2H_5$ ) bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus dem Natriumsalz des Triäthylesters (s. u.) durch Kochen mit 3n-alkoholischer Kalilauge (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 128, 3145, 3148). — Krystalle (aus Äther oder Wasser). F: 124°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge. Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2621) über. Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1). —  $Ag_2C_{14}H_{16}O_7$ . Niederschlag.



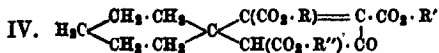
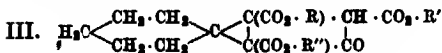
5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(2.4) bzw. 1.1-Tetramethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(3.5), Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester  $C_{16}H_{20}O_7$ , Formel I bzw. II (R = H; R' und R'' =  $C_2H_5$ ). B. Das Dikaliumsalz entsteht aus dem Natriumsalz des Triäthylesters (s. u.) durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 128, 3148). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 60°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine weinrote Färbung. —  $K_2C_{16}H_{20}O_7$ . Gelber Niederschlag. —  $Ag_2C_{16}H_{20}O_7$ .

5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bzw. 1.1-Tetramethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester, Cyclopentan-spiro-dicyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester  $C_{18}H_{24}O_7$ , Formel I bzw. II (R, R' und R'' =  $C_2H_5$ ). B. Das Natriumsalz entsteht bei der Kondensation von Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester mit Malonsäure-diäthylester in überschüssiger siedender Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 128, 3142, 3147). — Öl. Gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit 20%iger Salzsäure zunächst den Monoäthylester der 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2), dann die freie Dicarbonsäure und schließlich 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1). Das Natriumsalz geht in kalter alkoholischer Kalilauge in das Dikaliumsalz des Diäthylesters (s. o.) über. Beim Kochen des Natriumsalzes mit 3n-alkoholischer Kalilauge bis zum Verschwinden der gelben Färbung entsteht der Monoäthylester (s. o.). —  $NaC_{18}H_{24}O_7$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).

### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_7$ .

5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(4) bzw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(5), Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-tricarbonsäure-monoäthylester  $C_{15}H_{18}O_7$ , Formel III bzw. IV auf S. 658 (R und R' = H; R'' =  $C_2H_5$ ) bzw. weitere desmotrope Formen (E I 450). Die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (vgl. E I 450) entstehende Verbindung ist 1.1-Pentamethylen-cyclopentan-ol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 745) (INGOLD, SEELEY, *Soc.* 1927, 1687).

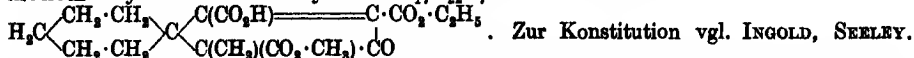
5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester bzw. 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester, Cyclohexan-spiro-dicyclopentanon-tricarbonsäure-triäthylester  $C_{15}H_{28}O_7$ , Formel III bzw. IV



(R, R' und R'' =  $C_2H_5$ ) (E I 450). Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  und Kochen des Methylierungsprodukts mit 20%iger Salzsäure 2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)-methyl-ester-(2)-äthylester-(4) (s. u.) (INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1688).

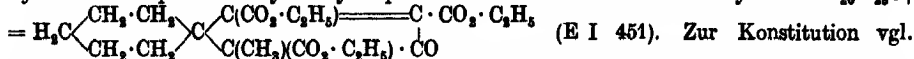
### 3. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_7$ .

2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)-methyl-ester-(2)-äthylester-(4), Cyclohexan-spiro-methyl-dicyclopentanon-tricarbonsäure-monomethylester-monoäthylester  $C_{17}H_{28}O_7$  =



Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1688. — B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid und Alkohol im Rohr auf  $100^\circ$  und Kochen des Methylierungsprodukts mit 20%iger Salzsäure (I., S., Soc. 1927, 1688). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F:  $92-93^\circ$ . — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 4-Methyl-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2), geringe Mengen einer bei  $102-105^\circ$  schmelzenden Säure und harzige Produkte. Beim Erhitzen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure auf  $135-150^\circ$  entsteht 5-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) (I., S., Soc. 1927, 1689).

2-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(4)-on-(3)-tricarbonsäure-(2.4.5)-triäthylester, Cyclohexan-spiro-methyl-dicyclopentanon-tricarbonsäuretriäthylester  $C_{20}H_{30}O_7$  =

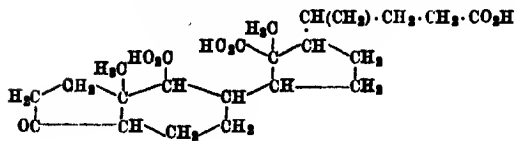


(E I 451). Zur Konstitution vgl. INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1687. — Die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (vgl. E I 451) entstehenden Produkte sind 5-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopentanol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (S. 746) und die höherschmelzende Form der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -pentamethylen-butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure- $\gamma$ -essigsäure<sup>1)</sup> (Syst. Nr. 2621) (INGOLD, SEELEY, Soc. 1927, 1687).

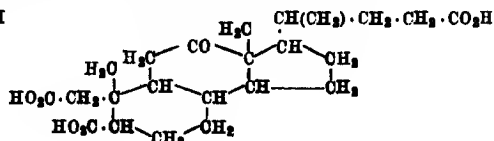
### 4. Oxo-carbonsäuren $C_{28}H_{44}O_7$ .

1. *Brenzcholidansäure*,  $C_{28}H_{44}O_7$ , Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. *Nordesybilliansäure*  $C_{28}H_{44}O_7$ , Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



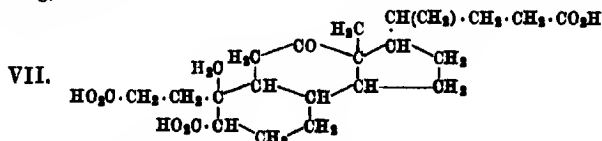
V.



VI.

### 5. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{38}O_7$ .

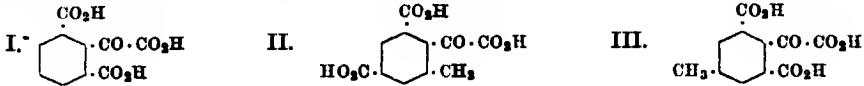
*Desoxybiliansäure*  $C_{24}H_{38}O_7$ , Formel VII, sowie isomere Oxotricarbonsäuren  $C_{24}H_{38}O_7$ , s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



<sup>1)</sup> Die Formel im Original ist durch Druckfehler entstellt. INGOLD hat auf Anfrage der BELSTEN-Redaktion bestätigt, daß eine Formulierung des Lactons als 6-Oxo-5-methyl-4.4-pentamethylen-tetrahydropyran-dicarbonsäure-(2.3) größere Wahrscheinlichkeit besitzt.

d) Oxo-carbonsäuren  $C_n H_{2n-14} O_7$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{10} H_2 O_7$ .

**2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-dicarbonensäure** - (2.6)  $C_{10} H_2 O_7$ , Formel I (H 927; E I 451). *B.* Durch Erwärmen von 4-Methylhydrinden mit wäsr. Kaliumpermanganat-Lösung (KREBER, *B.* 57, 1011). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Acenaphthenchinon mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 993). — Prismen (aus verd. Schwefelsäure). F: 238° (Zers.) (K.).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{11} H_2 O_7$ .

**6 (oder 4)-Methyl-2.4 (oder 2.6)-dicarboxy-phenylglyoxylsäure**  $C_{11} H_2 O_7$ , Formel II oder III. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethylacetophenon mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung bei Siedetemperatur (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431, 2437). — Sehr hygroskopische Nadeln. F: ca. 218° (Zers.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem 2,5%igem Natriumamalgam in Wasser auf dem Wasserbad 6 (oder 4)-Methyl-2.4 (oder 2.6)-dicarboxy-mandelsäure.

**Dimethylester**  $C_{13} H_{10} O_7 = CH_3 \cdot C_6 H_4 (CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 H$  oder  $CH_3 \cdot C_6 H_4 (CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben dem Trimethylester (s. u.) beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431). — Nadeln (aus Methanol). F: 155—156°.

**Trimethylester**  $C_{14} H_{10} O_7 = CH_3 \cdot C_6 H_4 (CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Wurde nicht rein erhalten.  $K_{P_{15}}$ : 210—214° (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2431).

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{13} H_{12} O_7$ .

**4-Oxo-4-phenyl-butan-tricarbonensäure-(1.2.3)-triäthylester,  $\alpha$ -Benzoyl-tricarballylsäure-triäthylester**  $C_{13} H_{12} O_7 = C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$  (H 928). *B.* Zur Bildung aus Fumarsäurediäthylester und Natriumbenzoylessigester (vgl. H 928) vgl. Ing, PERKIN, *Soc.* 125, 1828. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester mit Natriumbenzoylessigester in Alkohol, anfangs unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur (L. P., *Soc.* 125, 1827). —  $K_{P_{12}}$ : 220—225°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Phenacylbernsteinsäure.

e) Oxo-carbonsäuren  $C_n H_{2n-16} O_7$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{13} H_{10} O_7$ .

**Benzoylaconitsäure-triäthylester**  $C_{13} H_{10} O_7 = C_6 H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2 H_5) : C(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$  (H 930). Die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entstehende Säure ist nach Ing, PERKIN (*Soc.* 125, 1820) nicht  $\alpha$ -Phenacyl-äpfelsäure, sondern  $\beta$ -Phenacyl-äpfelsäure (S. 753).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{14} H_{12} O_7$ .

**1-Benzoyl-cyclobutan-tricarbonensäure-(1.2.4)-triäthylester**  $C_{14} H_{12} O_7 =$   
 $H_3 C \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \\ \text{CH} \\ \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumbenzoylessigester auf  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus Racem- und Meso-Form; E II 2, 567) in siedendem Alkohol (Ing, PERKIN, *Soc.* 127, 2390, 2397). — Öl. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge die niedriger-schmelzende Meso-Form der Cyclobutan-tricarbonensäure-(1.2.3) (E II 9, 703).

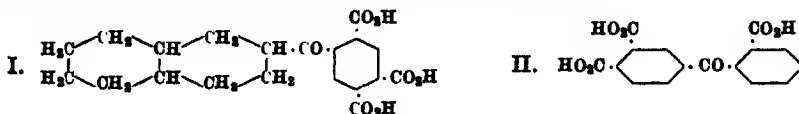
3. Oxo-carbonsäuren  $C_{15} H_{14} O_7$ .

**1-Benzoyl-cyclopentan-tricarbonensäure-(1.2.5)-triäthylester**  $C_{15} H_{14} O_7 =$   
 $H_3 C \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \\ \text{C} \\ \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \cdot C_2 H_5 \end{array}$ . *B.* Bei der Kondensation von Natriumbenzoylessigester mit höher- oder niedriger-schmelzendem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester in Alkohol

BERNTOX, ING, PEEKIN, *Soc.* 125, 1498). — Öl.  $Kp_{14}$ : 235—242°. — Bei der Hydrolyse mit kalter methylalkoholischer Kalilauge entsteht di-trans-cis-cis-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) (E II 9, 703).

f) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_7$ .

2-[2.4.5-Tricarboxy-benzoyl]-dekahydronaphthalin, 5-[Dekahydro-naphthoyl-(2)]-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 5-[Dekaloyl-(2)]-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4)  $C_{20}H_{22}O_7$ , Formel I bzw. desmotope Form. B. Beim Kochen von 3-[Dekahydronaphthyliden-(2)]-phthalid-dicarbonsäure-(5.6) (Syst. Nr. 2621) mit Wasser (PHILIPPI, SEKA, *M.* 45, 264). — F: 224°. Löslich in heißem Wasser.



g) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_7$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{13}H_{10}O_7$ .

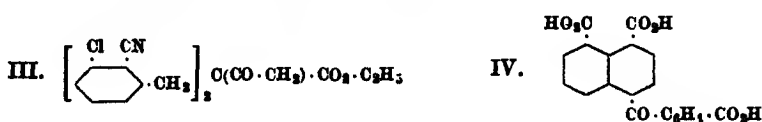
$\alpha$ -Oxo-diphenylmethan-tricarbonsäure-(2.3'.4'), Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4'), Phthaloylphthalsäure  $C_{13}H_{10}O_7$ , Formel II (H 932). B. Durch Erhitzen von 4'-Methyl-3'-cyan-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 200° (DE DIESBACH, BULLIARD, *Helv.* 7, 619, 621). — F: 199,5°.

Verbindung  $C_{14}H_8O_6$  (H 932). Ist als Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4')-anhydrid-(3'.4') (Syst. Nr. 2621) erkannt worden (CLAR, *B.* 75 [1942], 1283, 1286).

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{18}O_7$ .

$\alpha,\alpha$ -Bis-[2-carboxy-benzyl]-acetessigsäure  $C_{20}H_{18}O_7$  =  $(HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha,\alpha$ -Bis-[3-chlor-2-cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{22}H_{18}O_7N_2Cl_2$ , Formel III. B. Neben 7-Chlor-1-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester beim Kochen von 8-Chlor-2-chlormethyl-benzonitril mit Natriumacetessigester in Alkohol (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1454, 1459). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 137°.



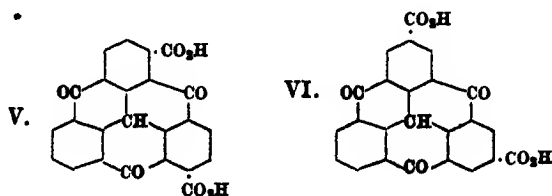
h) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-28}O_7$ .

4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure  $C_{20}H_{18}O_7$ , Formel IV (H 933). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung 4-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalsäure (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215).

i) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-38}O_7$ .

Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{10}O_7$ .

1. „Trimethylentriphenyl-methantriketone-3.3'-dicarbonsäure“  $C_{24}H_{10}O_7$ , Formel V. B. Beim Erwärmen von Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.5.2'.5'.2'') mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf dem Wasserbad (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47,





311). — Dunkelblaue Flocken, die sich oberhalb 250° allmählich zersetzen. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure und verd. Alkalien mit blauer Farbe. —  $\text{Na}_2\text{C}_{24}\text{H}_7\text{O}_7 + 3,5 \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Wasser).

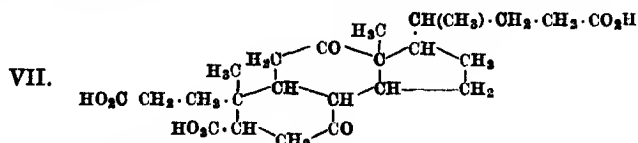
2. „Trimethylentriphenylmethantriketon - 4.4' - dicarbonsäure“  $\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , Formel VI. B. Beim Erwärmen von Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.2'.4'.2'') mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf dem Wasserbad (WEISS, SPITZER, MELZER, M. 47, 312). — Dunkelblau, amorph. Zersetzt sich oberhalb 250° allmählich. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure und verd. Alkalien mit blauer Farbe. —  $\text{Na}_2\text{C}_{24}\text{H}_7\text{O}_7 + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .

## 6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

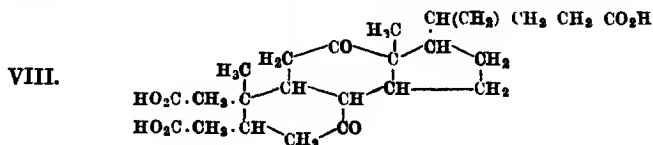
### a) Oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_8$ .

#### Oxo-carbonsäuren $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ .

1. *Biliansäure*  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ , Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

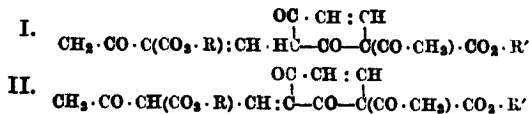


2. *Isobiliansäure*  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ , Formel VIII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



### b) Oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}_8$ .

3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbomethoxy-vinyl]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester oder 3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbomethoxy-äthyliden]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , Formel I oder II (R und R' =  $\text{CH}_3$ ) bzw. desmotrope Formen, Dimethylxanthophansäure. Diese Konstitution kommt der H 3, 878 als Methylxanthophansäure aufgeführten Verbindung zu (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2963; vgl. indessen auch WEISS, WOLDICH, M. 47, 428). — B. Durch kurzes Erwärmen von  $\alpha$ -Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester mit 1 Mol  $\alpha,\gamma$ -Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol (F., D., L., B. 59, 2967). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 179° (F., D., L.).



3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbäthoxy-vinyl]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester oder 3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbäthoxy-äthyliden]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-methylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , Formel I oder II (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R' =  $\text{CH}_3$ ), Methyläthylxanthophansäure. B. Entsteht aus  $\alpha$ -Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester und  $\alpha,\gamma$ -Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester analog der vorangehenden Verbindung (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2967). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 151°.

3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbomethoxy-vinyl]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbomethoxy-äthyliden]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , Formel I oder II (R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), Äthylmethylxanthophansäure. B. Aus  $\alpha$ -Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester und  $\alpha,\gamma$ -Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester analog den vorangehenden Verbindungen (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2967). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 167°.

3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbäthoxy-vinyl]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2,4)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 3- $[\beta$ -Acetyl- $\beta$ -carbäthoxy-äthyliden]-1-acetyl-cyclohexen-(5)-dion-(2,4)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{18}H_{30}O_8$ , Formel I oder II (R und R' =  $C_2H_5$ ), Diäthylxanthophansäure. Diese Konstitution kommt der H 8, 880 als Äthylxanthophansäure aufgeführten Verbindung zu (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2963; vgl. indessen auch WEISS, WÖLDICH, M. 47, 427). — B. Aus  $\alpha$ -Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester und  $\alpha,\gamma$ -Diacetyl-glutaminsäure-diäthylester analog den vorangehenden Verbindungen (F., D., L., B. 59, 2967). — F: 144° (F., D., L.). — Liefert beim Kochen oder längeren Stehenlassen mit Alkohol 1,6-Dimethyl-4(oder 2)-acetyl-naphthalin-dicarbonensäure-(2,7 oder 4,7)-diäthylester (S. 616); dieser entsteht auch in geringer Menge neben Oxalsäure und anderen Produkten bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung (F., JANSSEN, CHOU-AY CHEN, B. 60, 203). Hydrierung mit Platin und Wasserstoff; F., D., L., B. 59, 2966. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol entsteht eine Verbindung  $C_{18}H_{32}O_8$  (s. u.) (F., D., L., B. 59, 2971). Zur Einw. von konz. Schwefelsäure vgl. F., D., L., B. 59, 2965, 2969; vgl. a. die Angaben bei der Verbindung  $C_{14}H_{10}O_7$  (s. u.). Bei mehrstündigem Stehenlassen mit Benzoylchlorid in Pyridin erhält man das Benzoylderivat  $C_{22}H_{24}O_8$  einer Enolform (bronzegelbe Nadeln aus Alkohol; F: 146°; unlöslich in Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; fluoresciert beim Abkühlen der erwärmten schwefelsauren Lösung) (F., D., L., B. 59, 2969). —  $Cu(C_{18}H_{30}O_8)_2$ . Gelbbraun. Schwer löslich in Benzol (F., D., L., B. 59, 2968).

Verbindung  $C_{17}H_{18}O_8$  (H 8, 880). Zur Bildung aus Diäthylxanthophansäure und Magnesiummethylat vgl. FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2959, 2969. — F: 161—162° (F., D., L.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung  $C_{15}H_{14}O_8$  (gelbe Nadeln aus Aceton, die sich bei 176° zersetzen) (WEISS, WÖLDICH, M. 47, 432).

Verbindung  $C_{12}H_{12}O_4N_2$  (H 8, 881). Zur Konstitution vgl. FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2970. — F: 194—195°. Löst sich allmählich in Dicarbonat-Lösung. — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure eine bei 214° schmelzende Verbindung. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure oder mit Äthyljodid und Silberoxyd eine Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4N_2$  (s. u.).

Verbindung  $C_{10}H_8O_4N_2$  (H 8, 881). Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4N_2$  (s. u.) (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2971).

Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4N_2$ . Bildung aus den Verbindungen  $C_{12}H_{12}O_4N_2$  (s. o.) und  $C_{10}H_8O_4N_2$  (s. o.) s. bei diesen. — Nadeln (aus Petroläther). F: 75—76° (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2971). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Löslich in konz. Säuren in der Kälte, in verd. Säuren nur in der Wärme, unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure ein Mononitroderivat  $C_{14}H_{15}O_4N_3$  (Nadeln; F: 98° bis 99°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Säuren). Wird durch warme alkoholische Lauge unter Abspaltung von 2 Äthylgruppen verseift.

Verbindung  $C_{14}H_{10}O_7$  (H 8, 881). Zur Konstitution vgl. FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2965; WEISS, WÖLDICH, M. 47, 428. — Existiert in 2 Formen. Die niedrigerschmelzende Form (H 8, 881) wurde einmal aus Diäthylxanthophansäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—90° in musivgoldähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten; die höherschmelzende Form entstand bei längerem Aufbewahren von Diäthylxanthophansäure mit konz. Schwefelsäure in der Kälte in musivgoldähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 207—208° (Zers.) (F., D., L., B. 59, 2969, 2970). Beide Formen sind löslich in Eisessig und konz. Schwefelsäure (F., D., L.). Die ammoniakalische Lösung scheidet auf Zusatz von  $AgNO_3$  Silber ab (F., D., L.). — Bariumsalz  $BaC_{14}H_8O_7$ . Fast schwarz (F., D., L.).

Verbindung  $C_{16}H_{22}O_8$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig und Benzol bestimmt (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2972). — B. Durch Reduktion von Diäthylxanthophansäure mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol (F., D., L., B. 59, 2966, 2971). — Gelbe Flocken. Schmilzt zwischen 60° und 70° und zersetzt sich bei 120°. Löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — Reduziert Permanganat. Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin ein gelbliches Monobenzoylderivat  $C_{22}H_{26}O_8$ . Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht eine amorphe Verbindung  $C_{18}H_{20}O_4N_2$  (zersetzt sich bei 140°; löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalien; reduziert Permanganat).

### c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_8$ .

1,3-Dioxo-2,2-dimethyl-hydrinden-tricarbonensäure-(4,5,6), 2,2-Dimethyl-indandion-(1,3)-tricarbonensäure-(4,5,6)  $C_{14}H_{10}O_8$ , Formel I (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erhitzen von 4,5-Dimethylmalonyl-6,7,8,9-tetrahydro-acenaphthen (E II 7, 668) mit Salpeter-

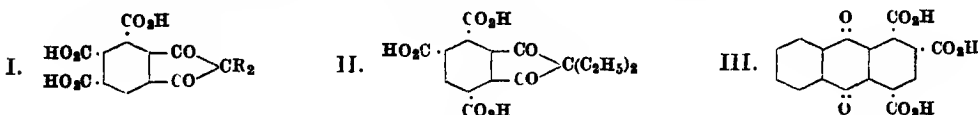
säure (D: 1,4) im Rohr auf 160° (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 306). — Nadeln (aus Wasser durch Zugabe von rauchender Salpetersäure). F: 245°.

## 2. Oxo-carbonsäuren C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>.

1. *Terephthalyl-bis-acetessigsäure* C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CO·CH(CO·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>.

Diäthylester C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CO·CH(CO·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (H 935). F: 102,5° (korr.) (BOUDET, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 429; *C.* 1925 I, 62).

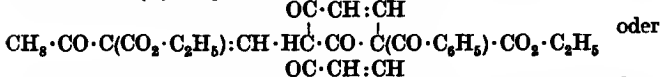
2. *1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden-tricarbonensäure-(4.5.6)*, *2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-tricarbonensäure-(4.5.6)* C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, Formel I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). B. Neben Benzolpentacarbonensäure beim Erhitzen von 4.5-Diäthylmalonyl-6.7.8.9-tetrahydro-acenaphthen (E II 7, 669) mit Salpetersäure (D: 1,4) im Rohr auf 140° (FLEISCHER, SIEFERT, A. 422, 306; B. 58, 1261). — Prismen (aus verd. Salpetersäure). F: 188—190° (Zers.).



3. *1.3-Dioxo-2.2-diäthyl-hydrinden-tricarbonensäure-(4.5.7)*, *2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-tricarbonensäure-(4.5.7)* C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, Formel II. B. Durch Erhitzen von 2.2.7-Triäthyl-4.5-tetramethylen-indandion-(1.3) mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 125—150° (FLEISCHER, RETZE, B. 56, 231). — Krystalle (aus konz. Salpetersäure). F: 249° (Zers.).

## d) Oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-24</sub>O<sub>8</sub>.

3-[β-Acetyl-β-carbäthoxy-vinyl]-1-benzoyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 3-[β-Acetyl-β-carbäthoxy-äthyliden]-1-benzoyl-cyclohexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> =



bzw. desmotope Formen, *Diäthyl-erythrophansäure*. B. Durch kurzes Erhitzen von α,γ-Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester mit 1 Mol α-Äthoxymethylen-benzoylessigsäure-äthylester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, B. 59, 2968). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

Mit roter Farbe löslich in Alkohol, Sodalösung, Natronlauge und konz. Schwefelsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei vorsichtigem Erwärmen gelbbraun und fluoresciert beim Abkühlen schwach. Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

## e) Oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-26</sub>O<sub>8</sub>.

### 1. Oxo-carbonsäuren C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.

1. *Anthrachinon-tricarbonensäure-(1.2.4)* C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, Formel III (H 935). B. Beim Kochen von 4-Methyl-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.2) mit Salpetersäure unter Druck (Tetralin-Ges., SCHROETER, D.R.P. 408117; *C.* 1925 I, 1812; *Frdl.* 14, 846).

2. *Anthrachinon-tricarbonensäure-(1.4.5)* C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> = HO<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. 8-Chlor-1.4.5-tricyan-anthrachinon C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, Formel IV auf S. 664. B. Durch Erhitzen von 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon mit Kupfer(I)-cyanid und Benzylcyanid auf 200—210° bis zur Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 484663; *Frdl.* 16, 1253). — Gelb. Sublimierbar.

### 2. Oxo-carbonsäuren C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>.

3.4-Dioxo-1.6-dilmino-1.6-diphenyl-2.5-dicyan-hexan, *Oxalyl-bis-benzoacetodinitril* C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(:NH)·CH(CN)·CO·CO·CH(CN)·C(:NH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Benzoacetodinitril (S. 469) und Oxalylchlorid in Äther + Pyridin unter Kühlung mit Kältemischung (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, B. 56, 913). — Krystalle (aus Methanol). F: 217—218° (Zers.). Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Methanol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1.3-Diphenyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{21}H_{18}O_8$ .

1.5-Dioxo-2.4-dibenzoyl-pentan-dicarbonssäure-(1.5)-diäthylester, Methylen-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester  $C_{21}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrat entsteht bei der Umsetzung von 2 Mol geschmolzenem oder in Alkohol gelöstem Benzoylbrenztraubensäureäthylester mit 1 Mol 40%iger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Diäthylamin (GAULT, FUNKE, C. r. 179, 535; Bl. [4] 41, 475). — Hydrat  $C_{21}H_{24}O_8 + H_2O$ . Nadeln. F: ca. 95° (Zers.). In der Wärme leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 110° unter Abspaltung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Liefert bei der Einw. von siedender verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure oder von sehr verdünnten Alkalien bereits in der Kälte 1.3-Dibenzoyl-propan und Oxalsäure. Bei längerer Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung entstehen 3.3'-Dioxo-diindanyl-(2.2')-methan-dicarbonssäure-(1.1') und ihr Diäthylester. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei ca. 100°.

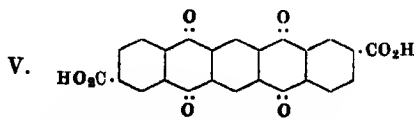
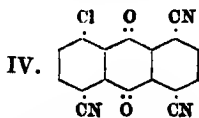
f) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_8$ .

1.3.1'.3'-Tetraoxo-dihydrindyl-(2.2')-diessigsäure-(2.2')-diäthylester, Bisdiketohydrinden-diessigsäure-diäthylester  $C_{24}H_{22}O_8 = [C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)]_2$ . B. Bei der Einw. von Bromessigester auf die Kaliumverbindung des 1.3.1'.3'-Tetraoxo-dihydrindyls-(2.2') in Anisol bei 135—140° (RADULESCU, Bulet. Cluj 1, 335; C. 1923 III, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

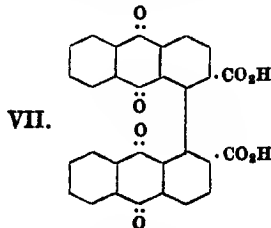
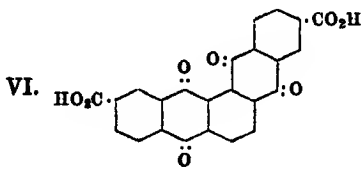
g) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-38}O_8$ .

Oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{10}O_8$ .

1. Pentacendichinon-(5.14;7.12)-dicarbonssäure-(2.9), Dinaphthantracen-5.7;12.14-dichinon-3.10-dicarbonssäure  $C_{24}H_{10}O_8$ , Formel V. B. Aus 1.4-Dimethyl-2.5-dip-toluyll-benzol bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom in Eisessig bei 170—180°, siedender sodaalkalischer Permanganat-Lösung und konz. Schwefelsäure bei 180—190° (DE DRIESBACH, STREBEL, Helv. 8, 564). Beim Erhitzen von 2.5-Bis-[4-carboxy-benzoyl]-terephthalsäure mit konz. Schwefelsäure auf 200° (DE D., Str., Helv. 8, 565). — Schmilzt bis 340° nicht. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Die Hydrosulfitküpe ist blauviolett und wird an der Luft blau. — Gibt ein schwer lösliches Ammoniumsalz und sehr schwer lösliche Natrium- und Kaliumsalze.



2. Pentaphendichinon-(5.14;8.13)-dicarbonssäure-(2.10), 1.2;3.4-Diphthalylbenzol-4'.4''-dicarbonssäure  $C_{24}H_{10}O_8$ , Formel VI. B. Durch Erhitzen der Verbindung von 2.10-Dimethyl-pentaphendichinon-(5.14;8.13) mit 2.10-Dimethyl-pentacenchinon-(6.13) (E II 7, 872) mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 190—200° (CLAR, JOHN, HAWMAN, B. 62, 950). —



Fast farblose Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht bis 380°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Pyridin. Färbt konz. Schwefelsäure hellrot. — Die dunkelrote Hydrosulfitküpe wird beim Schütteln mit Luft violettrot. — Natriumsalz. Schwer löslich. — Kaliumsalz. Schwer löslich.

h) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-46}O_8$ .**Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2')**  $C_{30}H_{14}O_8$ , Formel VII.

a) Inaktive Form (H 937; E I 454). *B.* Durch Oxydation von Pyranthron mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (SCHOLL, TÄNZER, A. 433, 174). Zur Bildung aus 2.2'-Dimethyldianthrachinonyl-(1.1') (vgl. H 937) vgl. SCH., T., A. 433, 173; KUHN, ALBRECHT, A. 464, 94. Entsteht auch aus 2.2'-Dichlormethyl-dianthrachinonyl-(1.1') bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure und folgender Oxydation (BASF, zit. bei SCH., T., A. 433, 173 Anm. 3). Durch Mischen der optisch-aktiven Komponenten (K., A., A. 464, 99). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol oder Alkohol). F: 355—355,5° (SCH., T., A. 433, 174), 355—356,5° (unter schwacher Zersetzung) (K., A., A. 464, 95). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (K., A.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und 24%igem Ammoniak in Stickstoffatmosphäre Dianthranyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') (E II 9, 701) (SCH., T., A. 433, 175). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Kupferpulver auf 50—57° entsteht Mesobenzdianthron-dicarbonsäure-(2.2') (S. 651) (SCH., T., A. 433, 181). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (SCH., T., A. 433, 174; K., A., A. 464, 95).

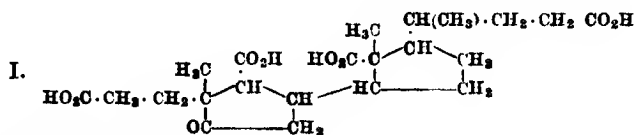
b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spalten der inakt. Form über das saure Chininsalz, das aus Aceton oder Alkohol fraktioniert kristallisiert oder aus Chloroform mit Äther fraktioniert gefällt werden kann (KUHN, ALBRECHT, A. 464, 96, 97). — Mikrokrystallin. Sintert von 184° an und schmilzt gegen 260° unter Rotfärbung.  $[\alpha]_D^{25}$ : +244°;  $[\alpha]_D^{35}$ : +346°;  $[\alpha]_{589}^{25}$ : +447° (0,1 n-Natronlauge; c = 1). — Wird beim Erhitzen mit Natronlauge auf 140—160° oder mit Acetanhydrid auf 99° nicht verändert. Die mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung erhaltene rote Küpe liefert beim Schütteln mit Luft das Ausgangsmaterial ohne Einbuße an Drehungsvermögen zurück. — Saures Chininsalz. F: 249—250° (korr., Zers.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +369° (Pyridin; c = 0,5). Schwer löslich in Alkohol.

c) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Mikrokrystallin. Sintert von 184° an und ist bei 273° (unkorr.) geschmolzen (KUHN, ALBRECHT, A. 464, 98).  $[\alpha]_D^{25}$ : -237° (0,1 n-Natronlauge; c = 0,7). — Saures Chininsalz. Zersetzt sich bei 193° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : -110,7° (Pyridin; c = 0,8). Leicht löslich in Alkohol.

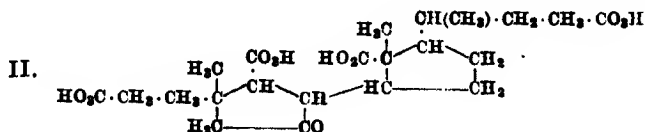
## 7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_9$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{32}H_{52}O_9$ .

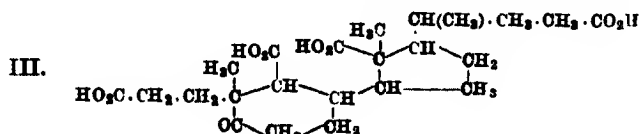
1. **Brenzsolannellsäure**  $C_{32}H_{52}O_9$ , Formel I, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



2. **Brenzclotidansäure**  $C_{32}H_{52}O_9$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

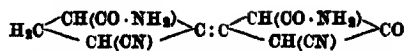
2. Oxo-carbonsäuren  $C_{33}H_{54}O_9$ .

**Prosolannellsäure**  $C_{33}H_{54}O_9$ , Formel III, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

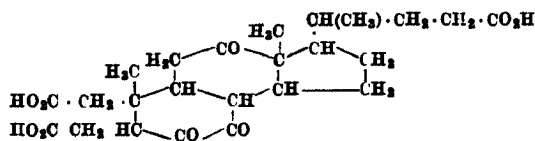


b) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_9$ .

**3-Oxo-4.4'-dicyan-dicyclobutyliden-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2')-diamid**  $C_{12}H_{10}O_9N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methylendimalonitril oder Pentan-hexacarbon-säure-(1.1.3.3.5.5)-hexanitril mit Wasser auf dem Wasserbad (DIELS, CONN, B. 56, 2079). — Gelbstichige Prismen (aus Acetamid oder Ameisensäure). Zersetzt sich bei 290°. So gut wie unlöslich in Alkohol, Aceton und Wasser. Die wäbr. Lösung reagiert anfangs neutral, später sauer. — Ammoniumsalz. Blättchen von goldbronzeartigem Glanz. Färbt sich bei 300° dunkel.

c) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_9$ .

**Bilsoidansäure**  $C_{24}H_{32}O_9$ , s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_9$ .1. Oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{10}O_9$ .

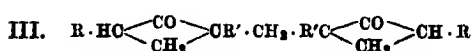
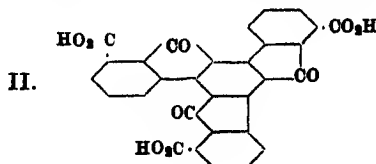
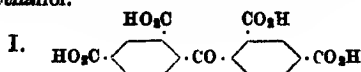
$\alpha$ -Oxo-diphenylmethan-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4'), Benzophenontetracarbonsäure-(2.4.2'.4')  $C_{17}H_{10}O_9$ , Formel I (E I 454). Zur Bildung nach MILLS (Pr. Cambridge phil. Soc. 18 [1915], 149) vgl. MILLS, NODDER, Soc. 119, 2099. — Liefert bei der Kalischmelze bei 280—285° Isophthalsäure und Trimellitsäure.

2. Oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_9$ .

Desylliden-bis-cyanessigsäureäthylester  $C_{24}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ . *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben Desyllidencyanessigestern und anderen Produkten beim Erwärmen von 13 g Benzil mit 14 g Cyanessigestern und 5 g Diäthylamin oder Piperidin auf 70° (BACHER, J. pr. [2] 120, 332). — Krystalle. F: 172°. — Färbt sich beim Befeuchten mit Alkalien gelb.

3. Oxo-carbonsäuren  $C_{23}H_{14}O_9$ .

2.6-Diphenyl-heptanon-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.7.7)-tetramethylester  $C_{27}H_{20}O_9 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus Dibenzylidenacetone und Malonsäuredimethylester in Methanol bei Gegenwart von Piperidin oder Natriummethylat (KÖHLER, DEWEY, Am. Soc. 46, 1269, 1270). Bei längerer Einw. von [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cinnamoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester auf Malonsäuredimethylester in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat bei 0° (K., D., Am. Soc. 46, 1272). — Nadeln (aus Methanol + etwas Salzsäure). F: 109—112°. Sehr leicht löslich in Methanol.

e) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-48}O_9$ .

**Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure**, Truxenchinontricarbonsäure  $C_{29}H_{18}O_9$ , Formel II (E I 455). *B.* Beim Erhitzen von Trinaphthochinolbenzol (E II 8, 600) mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (DZIEWOŃSKI, POCHWAŃSKI, Bl. Acad. polon. [A] 1925, 167, 178; C. 1926 I, 656).

Trimethylester  $C_{22}H_{18}O_6 = C_{22}H_{18}O_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid im Rohr auf  $100^\circ$  (DZIEWOŃSKI, POCHWAŁSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1925, 178; C. 1926 I. 656). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F:  $328^\circ$ .

## 8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

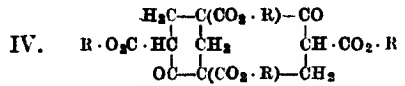
### a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$ .

#### 1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_{10}$ .

1. 2,2'-Dioxo-dicyclobutylmethan-tetracarbonsäure-(1.3.1'.3')  $C_{13}H_{12}O_{10}$ . Formel III (R und R' =  $CO_2H$ ).

2,2'-Dioxo-1.1'-dicyan-dicyclobutylmethan-dicarbonensäure-(3.3')-diamid  $C_{13}H_{12}O_4N_4$ . Formel III (R =  $CO \cdot NH_2$ ; R' =  $CN$ ). B. Das Ammoniumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methylendimalonitril mit Wasser auf dem Wasserbad (DIRLS, CONN, B. 56, 2079). — Hellgelbe Prismen (aus 90%iger Ameisensäure). Zersetzt sich bei  $293^\circ$ . Löst sich als zweibasische Säure titrieren.

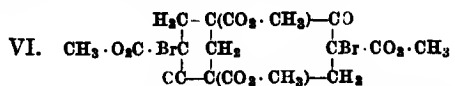
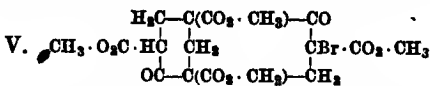
2. Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)  $C_{13}H_{12}O_{10}$ . Formel IV (R = H).



Tetramethylester  $C_{17}H_{20}O_{10}$ . Formel IV (R =  $CH_3$ ) (EI 455). Zur Bildung nach MEERWEIN, SCHÜRMAN (A. 898, 225) vgl. M., J. pr. [2] 104, 181. — Die Kupferverbindung liefert beim Erhitzen (E I 456) Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (S. 668) (M., J. pr. [2] 104, 171).

Bei der Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung entsteht je nach den Mengenverhältnissen die Natriumverbindung des Monobrom-Derivats (bzw. durch sekundäre Umwandlung Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester) oder das Dibrom-Derivat (M., J. pr. [2] 104, 171, 172, 198). Durch Einw. von 2 Atomen Brom in Methanol auf die Mononatriumverbindung erhält man das Monobrom-Derivat (M., J. pr. [2] 104, 197). — Mononatriumverbindung  $NaC_{17}H_{18}O_{10}$ . Krystallpulver. Schwer löslich. Wird durch Wasser in freien Tetramethylester und die Dinatriumverbindung übergeführt (M., J. pr. [2] 104, 196). — Dinatriumverbindung  $Na_2C_{17}H_{18}O_{10}$ . Hygroskopisches Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser (M., J. pr. [2] 104, 197).

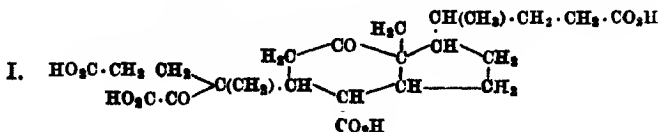
Monobrom-Derivat, 3-Brom-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester  $C_{17}H_{19}O_{10}Br$ . Formel V. B. Aus der Mononatriumverbindung des Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylesters und 2 Atomen Brom in Methanol (MEERWEIN, J. pr. [2] 104, 197). — Krystalle (aus Methanol). F:  $154^\circ$ . Löslich in Ammoniak und verd. Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung unter Vermeidung eines Überschusses Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (S. 668).



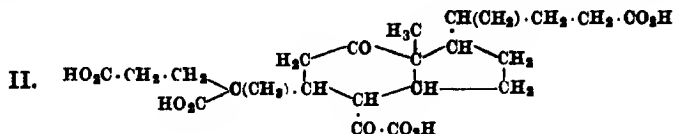
Dibrom-Derivat, 3,7-Dibrom-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester  $C_{17}H_{18}O_{10}Br_2$ . Formel VI. B. Aus dem Dinatriumsalz des Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylesters und 5 Atomen Brom in Methanol unter Eiskühlung (MEERWEIN, J. pr. [2] 104, 198). — Prismen (aus Alkoholl oder Xylol). F:  $142^\circ$  (Zers.). Unlöslich in Ammoniak und Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Zersetzt sich beim Schmelzen oder beim Kochen mit Natrium und Zinkstaub in Xylol unter Bildung von Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester. Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol wird Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester regeneriert.

#### 2. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{22}O_{10}$ .

1. Norciliansäure  $C_{22}H_{22}O_{10}$ . Formel I, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



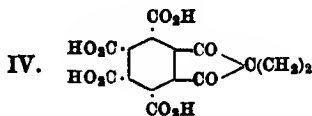
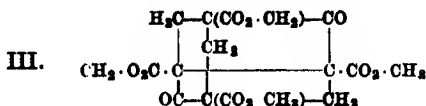
2. *Isonorciliansäure*  $C_{23}H_{32}O_{10}$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



b) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_{10}$ .

1. Oxo-carbonsäuren  $C_{13}H_{10}O_{10}$ .

**3.7-Methylen-bicyclo-[0.3.3]-octandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester**, Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester  $C_{17}H_{18}O_{10}$ , Formel III. *B.* Beim Erhitzen der Kupferverbindung des Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylesters (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 171, 172). Bei Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 3-Brom-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester unter Vermeidung eines Überschusses; entsteht daher auch in wechselnder Menge beim Behandeln von Dinatrium-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester mit Brom (*M., J. pr.* [2] 104, 172, 195). Aus 3.7-Dibrom-bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-tetracarbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester beim Schmelzen oder beim Kochen mit Natrium und Zinkstaub in Xylol (*M., J. pr.* [2] 104, 198). — Prismen (aus Xylol und Eisessig), Blättchen (aus Isocamylalkohol). *F.*: 247—248°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, Xylol und Isocamylalkohol, kaum löslich in Alkohol und Aceton. Löst sich nicht in Ammoniak und verd. Natronlauge; wird durch konz. Alkalien allmählich aufgespalten und verseift. — Liefert beim Schütteln mit Natriummethylat-Lösung Cycloheptan-hexacarbonsäure-hexamethylester (E II 9, 739). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 105° erhält man Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(8)-pentacarbonsäure-(1.3.3.5.6 oder 1.3.5.6.6) (?) (S. 669) und Cycloheptan-hexacarbonsäure.



2. Oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{10}O_{10}$ .

**1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden-tetracarbonsäure-(4.5.6.7), 2.2-Dimethyl-indandion-(1.3)-tetracarbonsäure-(4.5.6.7)**  $C_{15}H_{10}O_{10}$ , Formel IV. *B.* Neben Mellitsäure bei 24-stdg. Erhitzen von 2.2-Dimethyl-4.5-[β,β-dimethyl-trimethylen]-6.7-tetramethylen-indandion-(1.3) (E II 7, 669) mit Salpetersäure (D: 1,4) im Rohr auf 180° (FLEISCHER, SIEFERT, *A.* 422, 294; *B.* 58, 1257). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). *F.*: 277° (Zers.).

c) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-20}O_{10}$ .

**1.2-Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester**  $C_{28}H_{30}O_{10}$  =  $(C_6H_5·O_2C)_2C(CO·C_6H_5)·C(CO·C_6H_5)(CO_2·C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der Dikaliumverbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters und Benzoylchlorid in Toluol (BACHER, *J. pr.* [2] 120, 325, 336). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 91°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium- oder Aluminiumamalgam oder beim Belichten der alkoh. Lösung mit Sonnenlicht Benzaldehyd. Spaltet beim Kochen mit Alkalien oder starker Salzsäure Benzoesäure ab.

d) Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-34}O_{10}$ .

**2.5-Bis-[4-carboxy-benzoyl]-terephthalsäure**  $C_{24}H_{14}O_{10}$ , Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-2.5-di-p-toluy-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 200° und Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung (DE DRESBACH, STREBEL, *Helv.* 8, 564). — Zersetzt sich oberhalb 340°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° Pentacendichinon-(5.14;7.12)-dicarbonsäure-(2.9) (S. 664). — Bariumsalz  $Ba_2C_{24}H_{10}O_{10}$ .



## 9. Oxo-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

### a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_{11}$ .

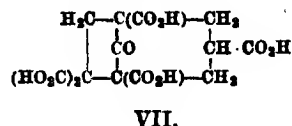
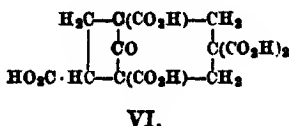
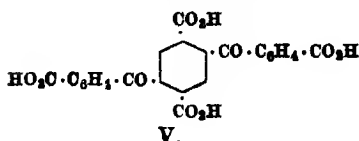
#### Oxo-carbonsäuren $C_{13} H_{14} O_{11}$ .

1. 1-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4). 3-[2-Oxo-1.3.4-tricarboxy-cyclopentyl]-propan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{13} H_{14} O_{11} =$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CO \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$

Pentaäthylester  $C_{23} H_{34} O_{11} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2 C_5H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$  B. Neben der folgenden Verbindung beim Behandeln der aus Citraconsäurediäthylester, Malonester und Natrium in Alkohol erhaltenen Natriumverbindungen mit Salzsäure und Äther (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1926, 1916). Durch Erhitzen von Citraconsäurediäthylester mit Butan-tetracarbonsäure-(1.1.3.4)-tetraäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (I., S. 8.). — Nadeln (aus Äther + Ligroin oder Alkohol). F: 83°. Gibt mit wäßrig-alkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine kirschrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure 3-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 653).

2. 1-[ $\alpha$ , $\beta$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4). 1-[2-Oxo-1.3.4-tricarboxy-cyclopentyl]-propan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{13} H_{14} O_{11} =$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2.$   
 $HO_2C \cdot HC \cdot CO \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2.$

Pentaäthylester  $C_{23} H_{34} O_{11} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2 C_5H_4O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3.$  B. Neben der vorangehenden Verbindung beim Behandeln der aus Citraconsäurediäthylester, Malonester und Natrium in Alkohol erhaltenen Natriumverbindungen mit Salzsäure und Äther (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1926, 1916). Durch Erhitzen von Citraconsäurediäthylester mit Butan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3)-tetraäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (I., S. 8.). — Öl. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine hellrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure 3-[ $\alpha$ , $\beta$ -Dicarboxy-propyl]-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 653).

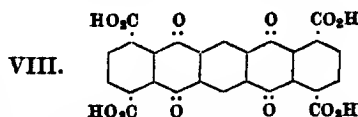


### b) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-14} O_{11}$ .

**Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(8)-pentacarbonsäure-(1.3.3.5.6 oder 1.3.5.6.6) (?)**  $C_{13} H_{12} O_{11}$ , Formel VI oder VII (?). B. Beim Erhitzen von Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (S. 668) mit Barytwasser auf 105°, oft neben Cycloheptan-hexacarbonsäure, von der sie sich nicht trennen läßt (MEHRWEIN, *J. pr.* [2] 104, 178, 202). — Prismen (aus Ameisensäure). F: 184—185° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton. Ameisensäure und Essigester. Titriert sich als fünfbasische Säure. — Spaltet beim Erhitzen auf 240° 2½ Mol Kohlendioxyd ab.

## 10. Oxo-carbonsäuren mit 12 Sauerstoffatomen.

**Pentacendichinon-(5.14; 7.12)-tetracarbonsäure-(1.4.8.11), 5.7.12.14**-Dinaphthantracendichinon-1.4.8.11-tetracarbonsäure  $C_{26} H_{10} O_{12}$ , Formel VIII. B. Beim Erhitzen von 1.4.8.11-Tetramethylpentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 873) mit Salpetersäure im Rohr auf 225—230° (PHILIPPI, SEKA, *M.* 48, 619). — Hellgelber Niederschlag. Färbt sich von 280° an dunkel, bei 325° ist Verkohlung eingetreten. Die dunkelrote Hydrosulfitküpe färbt sich mit Alkalien blau. Färbt Baumwolle aus der Küpe schwach rosenrot an.



**Tetramethylester**  $C_{20}H_{16}O_{12} = C_{20}H_{16}O_4(CO_2 \cdot CH_3)_4$ . *B.* Man erhitzt Pentacendichinon-(5.14; 7.12)-tetracarbonsäure-(1.4.8.11) mit Phosphorpentachlorid und kocht das Chlorid mit Methanol (SEKA, SCHMIDT, SEKORA, *M.* 47, 641). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 370°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, löslich in heißem Benzol und Acetanhydrid, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Die blaviolette Hydrosulfidküpe färbt sich allmählich rotbraun. [BEHRLE]

## L. Oxy-oxo-carbonsäuren.

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

#### a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

##### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ .

1. **2-Methyl-cyclopentanol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_4 =$   

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ OC \cdot CH(OH) \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H.$$

**5-Allyloxy-2-methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{12}H_{18}O_4 =$   

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ OC \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2) \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$
 *B.* Beim Kochen von 5-Allyloxy-2-methyl-cyclopentan-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 671) mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (STAUDINGER, RUVICKA, *Helv.* 7, 419). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei 102° bis 104°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure wenig 1-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(4).

2. **2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_{10}O_4 =$   

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ HO \cdot HC \text{---} CO \end{array} \rangle CH \cdot CO_2H.$$

**2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester** bzw. **2-Methyl-cyclopenten-(5)-diol-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_9H_{14}O_4 =$

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ HO \cdot HC \text{---} CO \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 bzw. 
$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ HO \cdot HC \text{---} C(OH) \end{array} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$
 *B.* Bei sehr langer Hydrierung von 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 556) bei Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol (STAUDINGER, RUVICKA, *Helv.* 7, 383). — Öl.  $K_{p_{0,5}}$ : 104—105°. Löslich in viel Wasser und in Natronlauge. — Liefert bei Einw. von 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(4); bei längerem Kochen mit alkoh. Schwefelsäure erhält man 4-Äthoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und 4-Äthoxy-1-methyl-cyclopentan-(3) (St., R., *Helv.* 7, 383, 384). Wird beim Kochen mit Barytwasser zersetzt (St., R., *Helv.* 7, 383). Reaktion mit Allylbromid bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol, Benzol oder Xylol: St., R., *Helv.* 7, 411.

**4-Äthoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{11}H_{18}O_4 =$   

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot HC \text{---} CO \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Schwefelsäure (STAUDINGER, RUVICKA, *Helv.* 7, 384). — Öl.  $K_{p_{0,5}}$ : 82—83°. Löslich in Natronlauge. Gibt starke Eisenchlorid-Reaktion. — Das Natriumsalz liefert bei längerem Erhitzen mit Allylbromid in Benzol 4-Äthoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (St., R., *Helv.* 7, 415).

**4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 =$   

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{---} CO \end{array} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Acetanhydrid (STAUDINGER, RUVICKA, *Helv.* 7, 384). Durch Hydrierung von 4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentan-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 671) bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (St., R., *Helv.* 7, 384). — Öl.  $K_{p_{0,5}}$ : 104—105°. Löslich in Natronlauge. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (St., R., *Helv.* 7, 384). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Allylbromid in Benzol und nachfolgenden Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid

4-Acetoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (St., R., *Helv.* 7, 412); analog verläuft die Umsetzung des Natriumsalzes mit Geranylchlorid (St., R., *Helv.* 7, 440).

**Chrysanthemumsäureester des 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters**  $C_{19}H_{32}O_6 =$   $\begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ (CH_2)_2C : CH \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{---} CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und Chrysanthemumsäurechlorid in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 414). — Öl.  $Kp_{0,5}$ : 168—170°. — Wirkt nicht insektizid.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ .

**1-Methyl-cyclohexanol-(6)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?)**  $C_8H_{12}O_4 =$   $H_2C \begin{matrix} \diagdown \quad \diagup \\ OC \text{---} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ C(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$  (?). *B.* In geringer Menge durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester mit Natriumamalgam und Natronlauge unterhalb 0° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (HELPERICH, *B.* 54, 162). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 154° (korr.).

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ .

**4-Acetoxy-2-methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{14}H_{22}O_5 =$   $\begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{---} CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ C \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$ . *B.* Bei der Hydrierung von 4-Acetoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 414). — Öl.  $Kp_1$ : 127°. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther 2-Methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester.

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_4$ .

**1. 2-Methyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_8O_4 =$   $\begin{matrix} HC \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ HO \cdot C \text{---} CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

**4-Acetoxy-2-methyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_5 =$   $\begin{matrix} HC \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \text{---} CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 556) mit überschüssigem Acetanhydrid (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 382). — Öl.  $Kp_{0,1}$ : 95°. Löslich in Natronlauge. Zeigt starke Reaktion mit Eisenchlorid. — Liefert bei der Hydrierung 4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 670).

**2. 2-Methyl-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_8O_4 =$   $\begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \text{---} C(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot CO_2H \end{matrix}$ .

**5-Allyloxy-2-methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_4 =$   $\begin{matrix} H_2C \text{---} CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 556) durch Kochen des Natriumsalzes mit Allylbromid in Alkohol, Benzol oder Xylol, besser durch Umsetzung des Silbersalzes mit Allylbromid in Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 418). — Bläugelbes Öl.  $Kp_{0,5}$ : 105°. Unlöslich in Natronlauge. Gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Methyl-2-propenyl-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 547) und wenig 1-Methyl-cyclopentandion-(3.4). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in wässrig-alkoholischer Schwefelsäure 5-Allyloxy-2-methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 670). Beim Erhitzen mit Pyridin erhält man 2-Methyl-1-allyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 561).

**5-Geranyloxy-2-methyl-cyclopenten-(5)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{19}H_{28}O_4 =$   $\begin{matrix} H_2C \text{---} CH(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot C(O \cdot C_{10}H_{17}) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 556) und Geranylchlorid in Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.*

7, 440). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 160°. — Bleibt beim Erhitzen mit Pyridin unverändert.

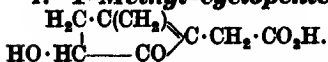
3. **1.3-Dimethyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)**  $C_7H_8O_4 =$   
 $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(OH) \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown C(CH_3) \cdot CO_2H.$

**2-Carbäthoxyoxy-1.3-dimethyl-cyclobuten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-methylester**  
 $C_{11}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_4O(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3.$  Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 556.

**2-Carbomethoxyoxy-1.3-dimethyl-cyclobuten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester**  
 $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_4O(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$  Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 556.

2. **Oxy-oxo-carbonsäuren**  $C_8H_{10}O_4.$

1. **1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(4)-on-(3)-essigsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_4 =$



**4-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3)-essigsäure-(2)**  $C_{10}H_{12}O_5 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{l} \diagup H_2C \cdot C(CH_3) \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown C \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$  Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II 8, 135.

2. **1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-ol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_4 =$

$HO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup OC \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH \end{array} \diagdown C \cdot CO_2H.$  B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.4(oder 4.4)-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester mit Barytwasser (GIBSON, HARIHARAN, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 3013). — Prismen (aus Salzsäure). F: 150—152° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Aceton, Äthylacetat und Ameisensäure, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Benzol, Toluol und Petroläther. Verhält sich wie eine zweibasische Säure. — Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine tiefgelbe Lösung. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung. Absorbiert Brom in Chloroform. Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck geringe Mengen 1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(2.3) (E II 7, 667). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad Dimethylmalonsäure und Oxalsäure. Verhalten gegen konz. Alkalilauge und gegen Kaliumhydroxyd bei 200°: G., H., S., *Soc.* 1927, 3014. Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid ein Öl [wahrscheinlich 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(2); schwer löslich in Wasser, leicht in Natriumdicarbonat-Lösung]. Liefert beim Kochen mit überschüssigem o-Phenylendiamin in Alkohol 2.3-[ $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ - $\epsilon$ -rboxy-trimethylen]-chinoxalin (Syst. Nr. 3648).

3. **Oxy-oxo-carbonsäuren**  $C_{10}H_{14}O_4.$

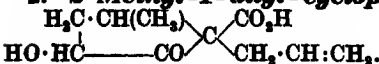
1. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(3)-on-(4)-carbonsäure-(6)**  $C_{10}H_{14}O_4 =$

$HO \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2), S. 559.

**3-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(6)**  $C_{12}H_{16}O_5 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown CH \cdot CO_2H.$  B. Aus 1.1.6-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)-carbonsäure-(2) und Acetylchlorid (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 83). — Wasserhaltige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 95°, nach dem Aufbewahren über Schwefelsäure bei 128°. Enthält nach langem Aufbewahren über Phosphorperoxyd noch 0,5  $H_2O.$

2. **2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{14}O_4 =$



**Äthylester**  $C_{12}H_{16}O_4 =$   $HO \cdot HC \begin{array}{l} \diagup H_2C \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown C \begin{array}{l} \diagup (C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{array}$  B. Bei 3-tägigem Schütteln

von 4-Acetoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit konz. Salzsäure (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 412). Beim Kochen von 2-Methyl-1-allyl-cyclopentandion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 561) mit Zinkstaub in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure (Str., R., *Helv.* 7, 419). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{0,4}$ : 110—112°;  $Kp_1$ : 120° (Str., R., *Helv.*

7, 412). Unlöslich in Natronlauge. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — Wird bei 20-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure oder mit 20%iger Schwefelsäure teilweise, beim Aufbewahren mit Alkalien in der Kälte quantitativ zu  $\alpha'$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -allyl-adipinsäure bzw. ihrem Lacton (Syst. Nr. 2619) aufgespalten. — Gibt mit 4-Nitro-phenylhydrazin ein Osazon.

4-Äthoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{14}H_{22}O_4 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \quad \quad \quad | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot HC \quad \quad CO \end{array} \rangle C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5. \text{ B. Durch längeres Erhitzen der Natriumverbindung}$$
 des 4-Äthoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Allylbromid in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 415). — Öl.  $Kp_{0,1}$ : 96°. — Ziemlich beständig gegen Säuren. Liefert beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd in verd. Alkohol  $\alpha'$ -Äthoxy- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -allyl-adipinsäure.

4-Acetoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{14}H_{20}O_5 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \quad \quad CO \end{array} \rangle C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5. \text{ B. Bei längerem Kochen der Natriumver-}$$
 bindung des 4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Allylbromid in Benzol und folgendem Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 412). — Flüssigkeit.  $Kp$ : 126°. Unlöslich in Natronlauge. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol 4-Acetoxy-2-methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester. Gibt bei längerem Schütteln mit konz. Salzsäure 2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und das Lacton der  $\alpha'$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -allyl-adipinsäure (Syst. Nr. 2619); beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Bariumhydroxyd und Ansäuern entsteht das gleiche Lacton.

Chrysanthemumsäureester des 2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters  $C_{23}H_{32}O_3 =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \quad \quad \quad | \\ (CH_3)_2C \cdot CH \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \quad \quad CO \end{array} \rangle C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5. \text{ B. Aus 2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und Chrysanthemum-}$$
 säurechlorid in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 414). — Dickes Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 180°. — Wirkt nicht insekticid.

3. 2.2.3.3 - Tetramethyl - bicyclo - [0.1.2] - pentanol - (4) - on - (5) - carbon-  
 säure-(1)  $C_{10}H_{14}O_4 =$   

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C - C(CO_2H) \\ | \quad \quad | \\ (CH_3)_2C - C(OH) \end{array} \rangle CO.$$

Nitril, 2.2.3.3-Tetramethyl-1-cyan-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-on-(5) bzw. 1.1.2.2-Tetra-  
 methyl-3-cyan-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)  $C_{10}H_{13}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C - C(CN) \\ | \quad \quad | \\ (CH_3)_2C - C(OH) \end{array} \rangle CO \text{ bzw.}$$
  

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C \cdot C(CN) \\ | \quad \quad | \\ (CH_3)_2C - CO \end{array} \rangle C \cdot OH. \text{ B. Entsteht in geringer Menge beim Kochen von 1-Brom-2.2.3.3-tetra-}$$
 methyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-on-(5) mit Kaliumcyanid in 50%igem Alkohol oder mit Silbercyanid in Ligroin (INGOLD, SHORPER, *Soc.* 1928, 388). — Nadeln (aus Ligroin). F: 172—173°.

#### 4. Oxy-oxe-carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_4$ .

1.7.7 - Trimethyl - 3 - [ $\beta$ -oxy-propyl]-bicyclo-  
 [1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3- $\beta$ -Oxy-  
 propyl]-d-campher-carbonsäure-(3)  $C_{14}H_{22}O_4$ .  

$$\begin{array}{c} H_2C - C(OH) - CO \\ | \quad \quad | \\ C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C - CH - O \end{array} \rangle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ CO_2H \end{array}$$
 s. nebenstehende Formel.

a) Hochschmelzende Form, „cis-trans- $\alpha$ -Propanolcamphocarbonsäure“. B. Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3- $\beta$ -Oxy-propyl]-d-campher-carbonsäure-(3)-lacton vom Schmelzpunkt 141° (Syst. Nr. 2477) (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* 174, 786). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 160—170° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther; löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung.  $[\alpha]_D$ : +33,5° (Alkohol). — Liefert bei der thermischen Zersetzung die flüssige Form des 3- $\beta$ -Oxy-propyl]-d-camphers (E II 8, 29).

b) Niedrigschmelzende Form, „ $\beta$ -Propanolcamphocarbonsäure“. B. Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3- $\beta$ -Oxy-propyl]-d-campher-carbonsäure-(3)-lacton vom Schmelzpunkt 89—90° (Syst. Nr. 2477) (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* 174, 788). — Schmilzt bei 115—120° unter Zersetzung.  $[\alpha]_D$ : +25,3° (Alkohol). Löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther als die hochschmelzende Form; löslich in Sodälauge (aus der alkal. Lösung scheiden sich nicht näher untersuchte Blättchen aus). — Gibt bei der thermischen Zersetzung die feste Form des 3- $\beta$ -Oxy-propyl]-d-camphers (E II 8, 29).

c) Unbeständige Form, „cis-cis- $\alpha$ -Propanolcamphocarbonsäure“. B. Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3-[ $\beta$ -Oxy-propyl]-d-campher-carbonsäure-(3)-lacton vom Schmelzpunkt 117—118° (Syst. Nr. 2477) (HALLER, RAMART-LUCAS, C. r. 174, 787). — Beim Ansäuern geht das Natriumsalz wieder in das Lacton vom Schmelzpunkt 117—118° über.

### c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ .

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_4$ .

5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1) bzw. 1.1-Tetramethylen-cyclopenten-(2)-ol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(2), 5-Cyclopentan-spiro-dicyclopentanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1)  $C_{10}H_{18}O_4 = H_3C-CH_2-C(CO_2H)-CH_2-C(CO_2H)-CH_2-C(CO_2H)-CO$  bzw.  $H_3C-CH_2-C(CO_2H)-CH_2-C(CO_2H)-CO$ . B. Bei 7-tägiger Oxydation von 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Kaliumferri-cyanid-Lösung bei 60°, neben 1.1-Tetramethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) (Goss, Soc. 1928, 1308). — Nadeln (aus Xylol). F: 110° (Zers.).

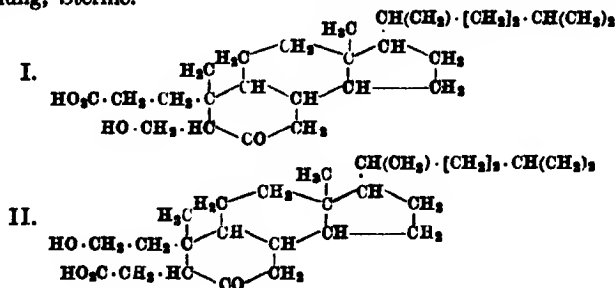
Methylester  $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_{10}O(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 145°;  $Kp_1$ : 165° (Goss, Soc. 1928, 1308).

#### 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{26}O_4$ .

4-Acetoxy-2-methyl-1-geranyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{21}H_{32}O_5 = H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_3$ . B. Beim Kochen der Natriumverbindung des 4-Acetoxy-2-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Geranylchlorid in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, Helv. 7, 440). — Zähes gelbes Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 160°.

#### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{27}H_{46}O_4$ .

Oxy-oxo-carbonsäure  $C_{27}H_{46}O_4$  aus Cholestandion-(3.6), Formel I oder II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



### d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ .

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$ .

1. 2-Oxy-phenylglyoxylsäure, 2-Oxy-benzoylameisensäure, Salicyl-ameisensäure  $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 949; E I 458). B. Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Oxalsäure-phenylester-chlorid (E II 6, 156) in Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, KNEBEL, B. 54, 1216).

2-Methoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 2-Methoxy-benzoylcyanid  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$ . B. Beim Behandeln von 2-Methoxy-benzoylchlorid mit wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (MARSH, STEPHEN, Soc. 127, 1635). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 56°.  $Kp_{12}$ : 161°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Wasser schnell hydrolysiert. Liefert beim Behandeln mit Resorcin in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff das Imid des 2.4.2'.4'-Tetraoxy-2''-methoxy-triphenylacetyl-lactons (Syst. Nr. 2569); reagiert analog mit Phloroglucin (M., St., Soc. 127, 1637; vgl. BORSCH, B. 62, 1360).

2-[ $\beta$ -Carboxy-äthylmercapto]-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{10}O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Thionaphthenchinon (Syst. Nr. 2479) und  $\beta$ -Chlor-propionsäure in sodaalkalischer Lösung (MAYER, HORST, *B.* 56, 1419). — Gelbe Blättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 138°. — Liefert beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge S-[2-Carboxy-phenyl]-thiohydracrylsäure (S. 74).

Oxim  $C_{11}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus verd. Methanol). F: 92° (MAYER, HORST, *B.* 56, 1419).

2. 4-Oxy-phenylglyoxylsäure, 4-Oxy-benzoylameisensäure  $C_8H_6O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

4-Methoxy-phenylglyoxylsäure, Anisoylameisensäure  $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 950; E I 459). *B.* Entsteht neben Anisoylameisensäure-anilid und Anissäure aus  $\beta$ -4'-Methoxy-benzil-7-oxim (E II 8, 369) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 283). — Krystalle (aus Benzol). F: 90° (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 236). — Spaltet beim Kochen mit Benzol Kohlenoxyd ab (M., L.). Das Anilinsalz (Syst. Nr. 1598) liefert beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther Anisoylameisensäure-anilid (Syst. Nr. 1657) (M., L.).

4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-methylester, Anisoylameisensäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Leukoostromentin-hexamethyläther (E II 6, 1164) oder von Atromentinsäure-trimethyläther (Syst. Nr. 2626) mit Chromtrioxyd in Eisessig (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 235, 236). Beim Behandeln von 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (K., B., *A.* 465, 236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54°. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 4-Oxy-phenyllessigsäure.

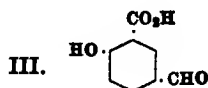
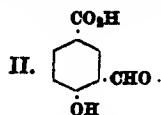
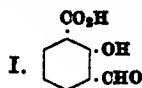
4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Methoxy-benzoylcyanid, Anisoylcyanid  $C_9H_8O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$  (H 951; E I 459). *B.* Durch Behandeln von  $\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]-glyoxal- $\beta$ -oxim (E II 8, 321) mit Acetylchlorid oder besser mit Acetanhydrid (BOESCHE, WALTER, *B.* 59, 486). —  $Kp_{12}$ : 145—150° (B., W.), 150° (MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635). — Liefert beim Behandeln mit Resorcin in Äther unter Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 0° das Imid des 2.4.2'.4'-Tetraoxy-4''-methoxy-triphenyllessigsäurelactons (Syst. Nr. 2569) und reagiert analog mit Phloroglucin (B., W., *B.* 59, 486; B., *B.* 62, 1363; vgl. MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1637).

3. 2-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 3-Formyl-salicylsäure  $C_8H_6O_4$ , Formel I (H 952; E I 460). Zur Darstellung nach REIMER, TIEMANN (*B.* 9, 1268) und TIEMANN, REIMER (*B.* 10, 1563) (H 952, 953) vgl. WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1022. — Wird durch Natriumamalgam in Gegenwart von Borsäure und  $NaHSO_3$  in schwach salzsaurer Lösung zu 2-Oxy-isophthalaldehyd reduziert (WEIL, BRIMMER, *B.* 55, 304).

Methylester  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3-Formyl-salicylsäure in Äther (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. —  $NaC_9H_7O_4$ . Orangefarben. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W., C., *Soc.* 121, 1028).

4. 4-Oxy-3-formyl-benzoesäure  $C_8H_6O_4$ , Formel II (H 953; E I 460). *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit Trichlorolessigsäure und Natronlauge auf 100° (VAN ALPHEN, *R.* 46, 147). Durch Erhitzen von 6-Äthoxy-3-carboxy-mandelsäure mit konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1927, 690). — F: 243° (VAN A.), 244° (CH., CA.). Leicht löslich in heißem Wasser (CH., CA.). Gibt mit Aceton und Alkalilauge eine rote Färbung (VAN A.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 257—258° (Zers.) (CH., CA.).

4-Methoxy-3-formyl-benzoesäure  $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-3-[ $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1928, 2916). — Platten (aus Alkohol). F: 244—245°. — Das 2.4-Dichlor-phenylhydrazon schmilzt bei 303—305° (unter Zersetzung).



5. 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-salicylsäure  $C_8H_6O_4$ , Formel III (H 953; E I 460). Zur Bildung nach REIMER, TIEMANN (*B.* 9, 1271; H 953) vgl. WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1022. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Borsäure und  $NaHSO_3$  in schwach salzsaurer Lösung 4-Oxy-isophthalaldehyd (E II 8, 321) (WEIL, BRIMMER, *B.* 55, 305). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei 0—5° 3.5-Dinitro-salicylsäure (W., C., *Soc.* 121, 1025).

**6-Methoxy-3-formyl-benzoessäure**  $C_8H_8O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Vercifung von 6-Methoxy-3-formyl-benzoessäure-methylester (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 170°.

**6-Oxy-3-formyl-benzoessäure-methylester, 5-Formyl-salicylsäure-methylester**  $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 5-Formyl-salicylsäure in Äther (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1022). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 82—83°. Löslich in kalter Sodalösung. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Essigsäure 3(?)-Brom-5-formyl-salicylsäure-methylester. Gibt beim Eintragen in ein Gemisch gleicher Teile rauhender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 5—10° 3(?)-Nitro-5-formyl-salicylsäure-methylester; bei längerer Nitrierung entsteht 3,6(?)-Dinitro-5-formyl-salicylsäure-methylester. Liefert bei Einw. von Hydrazinsulfat in Sodalösung 4,4'-Dioxy-benzaldazin-dicarbonensäure-(3,3')-dimethylester (s. u.). Bei der Kondensation mit Acetylaceton in Gegenwart von wenig Piperidin erhält man 6-Oxy-3-[ $\beta$ , $\beta$ -diacetyl-vinyl]-benzoessäure-methylester (S. 736). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 120—121°, das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 265—267°. —  $NaC_8H_7O_4$ . Blau-gelb. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**6-Methoxy-3-formyl-benzoessäure-methylester**  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Formyl-salicylsäure-methylester mit Dimethylsulfat in Natronlauge (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 86—87°. Unlöslich in kalter, löslich in heißer Sodalösung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 133—135°, das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 200°.

**6-Acetoxy-3-formyl-benzoessäure-methylester**  $C_{11}H_{10}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Formyl-salicylsäure-methylester mit Acetylchlorid (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1024). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 81—82°.

**6-Benzoyloxy-3-formyl-benzoessäure-methylester**  $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Formyl-salicylsäure-methylester mit Benzoylchlorid in Natronlauge (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023). — Prismen (aus Alkohol). *F:* 99—101°. Leicht löslich in Alkohol.

**Oxim des 6-Oxy-3-formyl-benzoessäure-methylesters**  $C_8H_8O_4N = HO \cdot C_6H_4(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 147—148° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1026).

**Oxim des 6-Methoxy-3-formyl-benzoessäure-methylesters**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 145—147° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023).

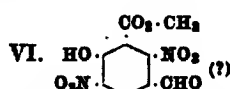
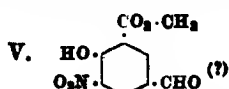
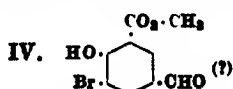
**Semicarbazon des 6-Oxy-3-formyl-benzoessäure-methylesters**  $C_{10}H_{11}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Pyridin). *F:* 215—216° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1026). — Acetat  $C_{12}H_{11}O_6N_2 + C_2H_4O_2$ . Krystalle (aus Eisessig). Spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab.

**Semicarbazon des 6-Methoxy-3-formyl-benzoessäure-methylesters**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Plättchen (aus Pyridin). *F:* 190° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023).

**Azin des 6-Oxy-3-formyl-benzoessäure-methylesters, 4,4'-Dioxy-benzaldazin-dicarbonensäure-(3,3')-dimethylester**  $C_{10}H_{12}O_6N_2 = CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Umsetzung von 5-Formyl-salicylsäure-methylester mit Hydrazinsulfat in Sodalösung (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1026). — Nadeln (aus Eisessig). *F:* 239—240°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

**6-Oxy-3-formyl-benzoessäure-äthylester, 5-Formyl-salicylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (L 1 436). *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 5-Formyl-salicylsäure in Äther (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1023). — *F:* 75°.

**5(?) -Brom-6-oxy-3-formyl-benzoessäure-methylester, 3(?) -Brom-5-formyl-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_4Br$ , Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 5-Formyl-salicylsäure-methylester in Essigsäure (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1024). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 115—116°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 155—157°.



**5(?) -Nitro-6-oxy-3-formyl-benzoessäure-methylester, 3(?) -Nitro-5-formyl-salicylsäure-methylester**  $C_8H_7O_4N$ , Formel V. *B.* Beim Eintragen von 5-Formyl-salicylsäure-methylester in ein Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 5—10° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1024). — Plättchen (aus Eisessig oder Benzol). *F:* 161—163°. Löst sich in Pyridin mit tiefgelber Farbe. — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln.



2.5(?)-Dinitro-6-oxo-3-formyl-benzoessäure-methylester, 3.6(?)-Dinitro-5-formyl-salicylsäure-methylester  $C_9H_6O_8N_2$ , Formel VI. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 5-Formyl-salicylsäure-methylester in einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salpetersäure + konz. Schwefelsäure bei 5—10° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 121, 1025). — Plättchen. *F.*: 128—130°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4$ .

1.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[2-oxo-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-benzoylessigsäure, 2-Oxy-acetophenon- $\omega$ -carbonsäure  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*H* 954; *E* I 461).  $D_4^{25}$ : 1,1634 (v. AUWERS, *B.* 60, 2138).  $n_D^{25}$ : 1,5329;  $n_D^{20}$ : 1,5397;  $n_D^{15}$ : 1,5553;  $n_D^{10}$ : 1,5722.

2.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[4-oxo-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-benzoylessigsäure, 4-Oxy-acetophenon- $\omega$ -carbonsäure  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4-Methoxy-benzoylessigsäure-nitril, Anisoylacetonitril, 4-Methoxy- $\omega$ -cyan-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_3N = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$  (*E* I 462). *F.*: 130,5° (BENARY, SCHWOCH, *B.* 57, 335). Schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 135—136°.

$\beta$ -Imino- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionitril bzw.  $\beta$ -Amino-4-methoxy-zimtsäure-nitril  $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$ , 4-Methoxybenzoacetodinitril (*E* I 462). Prismen (aus Alkohol). *F.*: 118° (BENARY, SCHWOCH, *B.* 57, 335). Schwer löslich in Petroläther. — Gibt mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazonol-(5)-imid (Syst. Nr. 4300). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure 1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid (Syst. Nr. 3635).

3.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Oxy-benzoylessigsäure  $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Acetoxy-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Blei(IV)-acetat auf Benzoylessigester in Eisessig bei 40° (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* 56, 1383). — Hellgelbes Öl. *Kp.*: 140—143°. Unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Schüttein mit Wasser Essigsäure ab. Beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure entsteht Benzoylcarbinol. Bei Einw. von Natrium auf die äther. Lösung wird Wasserstoff entwickelt. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

$\alpha$ -Benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Dibenzoylperoxyd auf die Natriumverbindung des Benzoylessigsäureäthylesters in Benzol + Äther bei 0° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1548). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 61°. Leicht löslich in kaltem Methanol und Benzol, schwer in Petroläther. — Reduziert Fehlingsche Lösung langsam in der Kälte. Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200°  $\omega$ -Benzoyloxy-acetophenon.

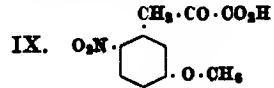
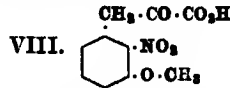
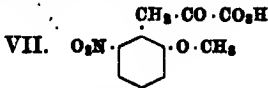
4.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2-oxo-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

6-Nitro-2-methoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_9O_6N$ , Formel VII auf S. 878. *B.* Bei längerem Behandeln von 6-Nitro-2-methoxy-toluol mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Äther (BLAQUIE, PERKIN, *Soc.* 126, 311). — Gelbe benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 47—55° zu einer braunen Flüssigkeit. — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung unter Kühlung 6-Nitro-2-methoxy-phenyllessigsäure. Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat in ammoniakalischer Lösung und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts 4-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3337). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 173—174° (unter Zersetzung).

5.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[3-oxo-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (*E* I 463). Nach oraler Eingabe von 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure fanden sich im Hundeharn geringe Mengen  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-milchsäure (KOTAKE, MATSUOKA, *H.* 89 [1914], 481 Anm. 1).

3-Methoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf 2-Phenyl-4-[3-methoxy-benzyliden]-oxazonol-(5) (Syst. Nr. 4300) (CHAKRAVARTI, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 1927, 2270; ROBINSON, ZARI, *Soc.* 1927, 2412; vgl. PSCHORR, *A.* 391 [1912], 45). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 154—155° (R., Z.), 150° (CH., H., P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Toluol und kalter Essigsäure (CH., H., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in kalter alkalischer Lösung 3-Methoxy-phenyllessigsäure (PSCHORR; CH., H., P.).

**2-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, Formel VIII. *B.* Analog 6-Nitro-2-methoxy-phenylbrenztraubensäure (S. 677) (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 310). — Gelbe Nadeln mit 0,5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (aus Eisessig). Geht bei 100° unter Abgabe der Essigsäure in ein gelbes Pulver über, das bei 161—162° schmilzt (BL., *P., Soc.* 125, 310). Die verd. Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grüne, gegen Eisessig beständige, auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindende Färbung (BL., *P., Soc.* 125, 310). — Beim Schütteln mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung entsteht 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure (S. 112) (BL., *P., Soc.* 125, 311). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz und Verseifung des Reaktionsprodukts mit 10%iger alkoholischer Kalilauge entsteht 2-Nitro-3.α-dimethoxy-zimtsäure (S. 298) (BL., *P., Soc.* 125, 334). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159° (Zers.) (BL., *P., Soc.* 125, 310).



**6-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, Formel IX (H 955. *B.* Analog 6-Nitro-2-methoxy-phenylbrenztraubensäure (S. 677) (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 308). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 128°. — Liefert beim Schütteln mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung 6-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure (BL., *P., Soc.* 125, 309). Gibt beim Behandeln mit Eisen(II)-sulfat in ammoniakalischer Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts 5-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3337) (BL., *P., Soc.* 125, 309). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge erhält man 6-Nitro-3.α-dimethoxy-zimtsäure (S. 298) (BL., *P., Soc.* 125, 330). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 161—162° (BL., *P., Soc.* 125, 308).

**6. α-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO<sub>2</sub>H (H 955; E I 463). *B.* Zur Bildung aus 4-Oxy-benzaldehyd und Hippursäure (H 956) vgl. RAPEE, WORMALL, *Biochem. J.* 19, 89. Neben Phenylharnstoff beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyliden]-hydantoin (Syst. Nr. 3636) mit der 50-fachen Menge 4n-Natronlauge auf 70° (BERGMANN, DELIS, *A.* 458, 91). Findet sich im Kaninchenharn nach Verabreichung von Tyrosin oder Phenylalanin (KOTAKE, MATSUOKA, OKAGAWA, *H.* 122, 168; K., MASAI, MORI, *H.* 122, 196; K., O., *H.* 122, 202). — Tafeln (aus Wasser). F: 218° (korr.) (B., D.). Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid tiefgrün gefärbt (B., D.). — Wird durch Oidium lactis zum Teil in rechtsdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure umgewandelt (K., CHIKANO, ICHIHARA, *H.* 143, 222). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 610. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 161—162° (korr.) (BERGMANN, DELIS, *A.* 458, 92).

**4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO<sub>2</sub>H (H 956; E I 463). *B.* Durch Erwärmen von 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure (S. 679) mit konz. Ammoniak (GRÄNACHER, Mitarb., *Helv.* 6, 463). Aus dem Oxim (s. u.) durch Einw. von Formaldehyd und Salzsäure (Gr., Mitarb., *Helv.* 6, 464). — Krystalle (aus Aceton). F: 190—192°.

**α-Acetimino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure bzw. α-Acetamino-4-oxy-zimtsäure** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C(:N·CO·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H bzw. HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:C(NH·CO·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-4-[4-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit verd. Natronlauge auf 60° (BERGMANN, STERN, *A.* 448, 28; DAKIN, *J. biol. Chem.* 82, 445). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 148° (B., St.; vgl. D.), wasserfrei bei 203° (B., St.), 203—205° (D.). In der Wärme leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform (B., St.), schwer löslich in kaltem Wasser (D.).

**α-Benzimino-β-[4-(4-methoxy-phenoxy)-phenyl]-propionsäure bzw. α-Benzamino-4-[4-methoxy-phenoxy]-zimtsäure** C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C(:N·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)·CO<sub>2</sub>H bzw. CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:C(NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)·CO<sub>2</sub>H. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-4-[4-(4-methoxy-phenoxy)-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HARINGTON, MCCARTNEY, *Biochem. J.* 21, 856). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192,5°. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Acetanhydrid entsteht α-Amino-β-[4-(4-oxy-phenoxy)-phenyl]-propionsäure (Desjodthyroxin, Syst. Nr. 1911).

**4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C(:N·OH)·CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-α-mercapto-zimtsäure (S. 679) mit Hydroxylamin in Alkohol (GRÄNACHER, Mitarb., *Helv.* 6, 463). — Nadeln (aus Toluol). F: 159° (Gr., Mitarb.). Löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol unter Zusatz von Milchsäure β-[4-Methoxy-phenyl]-alanin (Gr., Mitarb.). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° 4-Methoxy-benzylcyanid (BAKER, EASTWOOD, *Soc.* 1929, 2902; vgl. B., ROBINSON, *Soc.* 1929, 157).

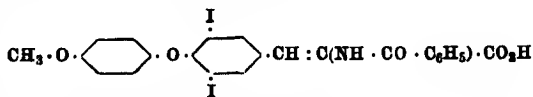
$\alpha$ -Benzamino-4-methoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Acetanhydrid entsteht Tyrosin (HARINGTON, McCARTNEY, *Biochem. J.* 21, 854).

$\alpha$ -Benzamino-4-methoxy-zimtsäure-methylamid  $C_{18}H_{19}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Aus 2-Phenyl-4-anisyliden-oxazol- (5) und Methylamin in alkoh. Lösung (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 824). — Blättchen (aus Alkohol). F: 219°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 210—220° 1-Methyl-2-phenyl-4-anisyliden-imidazol- (5) <sup>1)</sup> (Syst. Nr. 3635).

$\alpha$ -Benzamino-4-methoxy-zimtsäure-äthylamid  $C_{19}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 824). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol.

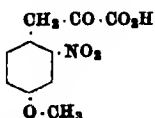
N,N'-Bis-[ $\alpha$ -benzamino-4-methoxy-cinnamoyl]-äthylendiamin  $C_{26}H_{33}O_6N_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 - ]_2$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2 Mol 2-Phenyl-4-anisyliden-oxazol- (5) und 1 Mol Äthylendiamin in alkoh. Lösung (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 826). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (unter Gelbfärbung). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen im Vakuum entstehen neben anderen Produkten gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 285—286° (unlöslich in Alkohol).

3.5-Dijod- $\alpha$ -benzamino-4-[4-methoxy-phenoxy]-zimtsäure  $C_{22}H_{17}O_6NI_2$ , s. nebenstehende Formel bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[3.5-dijod-4-(4-methoxy-phenoxy)-benzyliden]-oxazol- (5) (Syst. Nr. 4300) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HARINGTON, McCARTNEY, *Biochem. J.* 21, 853). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 239—241° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Acetanhydrid entsteht  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3.5-dijod-4-(4-oxy-phenoxy)-phenyl]-propionsäure.



Äthylester  $C_{26}H_{31}O_6NI_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(\text{I})_2 \cdot CH : C(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Erwärmen von 2-Phenyl-4-[3.5-dijod-4-(4-methoxy-phenoxy)-benzyliden]-oxazol- (5) (Syst. Nr. 4300) mit alkoh. Schwefelsäure (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* 21, 179). — Nadeln (aus Eisessig oder Methyläthylketon). F: 203°. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3.5-dijod-4-(4-oxy-phenoxy)-phenyl]-propionsäure.

2-Nitro-4-methoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_9O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-methoxy-toluol mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat-Lösung auf 35—40° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (KERMAK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1630). — Gelbe Nadeln mit 0,25  $C_6H_6$  (aus Benzol). F: ca. 80°; schmilzt frei von Lösungsmittel bei 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in Benzol. Löslich in Natronlauge mit purpurroter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge 2-Nitro-4-methoxy-phenyllessigsäure. Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat in Ammoniak auf dem Wasserbad 6-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3337). Bei Einw. von Phenylhydrazin erhält man ein bei ca. 157° schmelzendes Produkt.



4-Methoxy- $\alpha$ -thion-hydrozimtsäure bzw. 4-Methoxy- $\alpha$ -mercapto-zimtsäure  $C_{10}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$  (E I 464). B. Beim Kochen von 5-Anisyliden-rhodanin (Syst. Nr. 4300) mit verd. Natronlauge (GRÄNACHER, Mitarb., *Helv.* 6, 462). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Ammoniak 4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure.

7. 2-Oxy-3-acetyl-benzoessäure, 3-Acetyl-salicylsäure, 2-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)  $C_9H_7O_4$ , Formel I auf S. 680 (X = H).

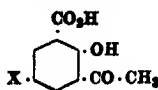
5-Chlor-2-oxy-3-acetyl-benzoessäure, 5-Chlor-3-acetyl-salicylsäure  $C_9H_7O_4Cl$ , Formel I auf S. 680 (X = Cl). B. Beim Kochen von 6-Chlor-2-acetoxy-2.3.3-trimethyl-8-acetyl-chromanon (Syst. Nr. 2532) mit 2n-Natronlauge (WITTRIG, A. 446, 204). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in Benzol. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

<sup>1)</sup> Im Original irrtümlich als 1-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-4-benzyliden-imidazol- (5) bezeichnet.

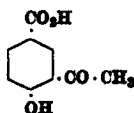
8. **4-Oxy-3-acetyl-benzoesäure, 6-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)**  $C_8H_8O_4$ , Formel II. B. Durch Kochen von 4-Äthoxy-3-[ $\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1927, 692). Durch Erhitzen von 4-Oxy-3-dichloracetyl-benzoesäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure auf 115—120° (CH., C., *Soc.* 1927, 692). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 246—247°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die wäfr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 286°.

4-Oxy-3-dichloracetyl-benzoesäure,  $\omega,\omega$ -Dichlor-6-oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)  $C_8H_6O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  bzw. desamotrope Form. B. Durch kurzes Erhitzen von 4-Äthoxy-3-[ $\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1927, 691). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 163—166°. Reizt in gepulvertem Zustand heftig zum Niesen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 115—120° 4-Oxy-3-acetyl-benzoesäure. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 4-Acetoxy-3-[ $\beta,\beta$ -dichlor- $\alpha$ -acetoxy-vinyl]-benzoesäure (S. 300). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol das Phenylsazon des 6-Oxy-3-carboxy-phenylglyoxals (Syst. Nr. 2056).

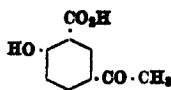
Semicarbazon  $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . Krystalle (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* 1927, 691).



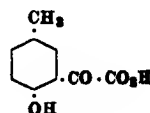
I.



II.



III.



IV.

9. **6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl-salicylsäure, 4-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)**  $C_8H_8O_4$ , Formel III (H 957; E I 464). B. Beim Erwärmen von Acetylsalicylsäure mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° (ROSENMUND, SCHNEUR, A. 460, 89).

6-Methoxy-3-acetyl-benzonitril, 4-Methoxy-3-cyan-acetophenon  $C_{10}H_8O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-4-methoxy-acetophenon durch Diazotieren und Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (BOGERT, CURTIN, *Am. Soc.* 45, 2165). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159,5° (korr.). Mäßig löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure unter Verharzung geringe Mengen einer bei 255° (Zers.) schmelzenden Säure. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 5n-Kalilauge.

10. **6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure, 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure**  $C_8H_8O_4$ , Formel IV (H 957). B. In geringer Menge neben 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Oxalsäure-p-tolyester-ohlorid (E II 6, 379) in Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, KNEBEL, B. 54, 1216).

6-Methoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln von 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure mit überschüssigem Dimethylsulfat in verd. Kalilauge bei ca. 50° (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Prismen (aus Methanol oder Benzol). F: 117° oder 114—115°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

6-Äthoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Krystalle. F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin.

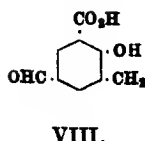
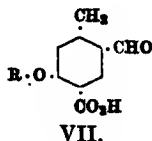
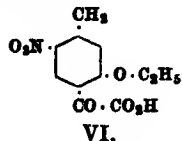
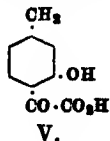
6-Äthoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure-methylester  $C_{13}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 6-Äthoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure mit Methanol und Schwefelsäure (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Methoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von 6-Methoxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Gelbliches Öl.  $K_{p_{11}}$ : 168—170°.

11. **2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure, 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure**  $C_8H_8O_4$ , Formel V (H 958; E I 464). B. Beim Erhitzen von 6-Methyl-oxindigo (Syst. Nr. 2769) mit Eisessig + Salzsäure im Rohr auf 100° (FRIES, HASENJÄGER, B. 54, 2934).

5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{11}O_4N$ , Formel VI. B. Bei der Oxydation von 5-Nitro-2-äthoxy-4-methyl-phenylglykolsäure mit Permanganat in Sodälösung

(CHATTAWAY, CALVERT, *Soc.* 1928, 1093). — Blättchen (aus Wasser). F: 194°. Unlöslich in Benzol. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 199°.



12. **6-Oxy-4-methyl-3-formyl-benzoessäure**  $C_9H_8O_4$ , Formel VII (R = H).

**6-Methoxy-4-methyl-3-formyl-benzoessäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erwärmen von 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 256; C. 1929 II, 875). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 176—177°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Kalilauge 6-Methoxy-4-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3).

13. **2-Oxy-3-methyl-5-formyl-benzoessäure**, **3-Methyl-5-formyl-salicylsäure**  $C_9H_8O_4$ , Formel VIII. B. Beim Kochen von 3-Methyl-5-aminomethyl-salicylsäure mit dem Kaliumsalz der Isatin-sulfonsäure-(5) in verd. Natronlauge unter Durchleiten von Luft (I. G. Farbenind., D.R.P. 494432; *Frdl.* 16, 422).

### 3. Oxy-oxe-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ .

1.  **$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[4-oxo-phenyl]-buttersäure**,  **$\beta$ -[4-Oxy-benzoyl]-propionsäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure**,  **$\beta$ -Anisoyl-propionsäure**  $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 958; E I 465). F: 147—148° (KROLLFFEFFER, SCHÄFER, B. 56, 630). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure  $\gamma$ -[4-Methoxy-phenyl]-buttersäure (KR., SCH.; J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; C. 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460).

**$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure**  $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 959). Krystalle (aus Toluol). F: 118—119° (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — Gibt beim Bromieren in Eisessig und folgenden Behandeln mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure.

**$\beta$ -[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester**,  **$\beta$ -Anisoyl-propionsäure-methylester**  $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 465). Gibt beim Bromieren in Chloroform und folgenden Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol die gelbe Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters (S. 690) (RICE, *Am. Soc.* 46, 216).

**$\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester**  $C_{15}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure und methylalkoholischer Salzsäure (RICE, *Am. Soc.* 46, 2320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Bromieren in Chloroform und folgenden Behandeln mit Kaliumacetat in Methanol die gelbe Form des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylesters (S. 690).

**$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester**  $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit siedender methylalkoholischer Schwefelsäure (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — F: 59°.  $Kp_{15}$ : 252°. — Gibt beim Bromieren in Chloroform und Behandeln mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung die gelbe Form des  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylesters (S. 691).

**$\beta$ -[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester**,  **$\beta$ -Anisoyl-propionsäure-äthylester**  $C_{15}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 465). Gibt beim Bromieren in Chloroform und Behandeln mit Kaliumacetat in Alkohol die gelbe Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylesters (S. 691) (RICE, *Am. Soc.* 46, 216).

**$\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester**  $C_{17}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (RICE, *Am. Soc.* 48, 2320). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°.

**$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester**  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 255°.

**$\beta$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure**,  **$\beta$ -Brom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure**  $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 959). Liefert beim Schütteln mit 10%iger Sodalaugung  **$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure** (RICE, *Am. Soc.* 46, 219).

Niedrigerschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure, niedrigerschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure bei der Bromierung in Eisessig oder, neben der höherschmelzenden Form, bei der Bromierung in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 46, 218). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 140°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Methanol.

Höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure, höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — *F*: 164° (Zers.) (RICE, *Am. Soc.* 46, 218). Löslich in warmem Methanol und Eisessig und in siedendem Chloroform.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure und Brom in Eisessig (RICE, *Am. Soc.* 46, 2322). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). *F*: 151° (Zers.).

Niedrigerschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 48, 271). — *F*: 116—119° (Zers.).

Höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure und Brom in Eisessig (RICE, *Am. Soc.* 48, 271). — *F*: 156° (Zers.). Der Schmelzpunkt sinkt beim Umkrystallisieren. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 46, 217). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 115°.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der gelben und der farblosen Form des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylesters und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 46, 2321, 2322). — Krystalle (aus Chloroform). *F*: 92°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Methanol.

Niedrigerschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester, niedrigerschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylester  $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei der Bromierung der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylesters (S. 691) in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 46, 217). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 51°.

Höherschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester, höherschmelzender  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylester  $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus Methanol). *F*: 66° (RICE, *Am. Soc.* 46, 217).

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der gelben Form des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylesters und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 46, 2321). — *F*: 81°.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{12}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der gelben Form des  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylesters und Brom (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — *F*: 78° (Zers.).

2.  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -benzoyl-propionsäure,  $\beta$ -Benzoyl-hydracrylsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 959). Zur Bildung aus  $\beta$ -Brom- $\beta$ -benzoyl-propionsäure durch Einw. von Sodalösung (H 959) vgl. RICE, *Am. Soc.* 45, 231. — Nadeln (aus Äther + Petroläther). *F*: 116°. — Gibt mit Acetanhydrid geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 94°, mit Acetylchlorid Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

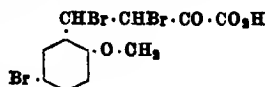
3.  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzoyl-propionsäure,  $\beta$ -Benzoyl-milchsäure  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (H 959). *B.* Zur Bildung aus  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure durch Kochen mit verd. Salzsäure (H 959) vgl. RICE, *Am. Soc.* 45, 230. Beim Kochen beider Formen des  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure-methylesters (S. 500) mit konz. Salzsäure (RICE, *Am. Soc.* 45, 229). — Gibt mit Acetanhydrid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 79°; mit Acetylchlorid erhält man ein orangegelbes Pulver.

4.  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -[2-oxy-phenyl]-buttersäure, 2-Oxy-benzylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

$\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -[2-methoxy-phenyl]-buttersäure, Dibromid der 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure und 1 Mol Brom in kaltem Chloroform (REIMER, HOWARD).

*Am. Soc.* 50, 2508). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: ca. 90° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs gelbe, dann rotviolette Färbung. — Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft, beim Erhitzen auf dem Wasserbad sowie beim Erwärmen mit Benzol in [2-Methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure (S. 688) über.

**$\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -[5-brom-2-methoxy-phenyl]-buttersäure, Dibromid der 5-Brom-2-methoxy-benzylidenbrenztraubensäure**  $C_{11}H_9O_4Br_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure mit 2 Mol Brom in eiskaltem Chloroform (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2509). — Wurde nicht rein erhalten. Gelb. Schmilzt bei 95—100° (unter Zersetzung). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine zunächst grüne, dann tiefblaue Färbung. — Liefert bei der Oxydation mit heißer Permanganat-Lösung 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure. Geht beim Kochen mit 40%iger Essigsäure in farblose [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure (S. 688) über.



**Methylester**  $C_{12}H_{11}O_4Br_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei der Einw. von kaltem Methanol oder von Diazomethan auf die vorangehende Verbindung (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2509). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 103° bis 106°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine zunächst grüne, dann tiefblaue Färbung. — Liefert bei Einw. von Kaliummethylat-Lösung gelbe [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure (S. 688) und deren Methylester, bei Einw. von methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung nur den Ester.

**5.  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -[4-oxo-phenyl]-buttersäure, 4-Oxy-benzylbrenztraubensäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**$\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]-buttersäure, Dibromid der Anisylidenbrenztraubensäure**  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (vgl. E I 465). Die E I 465 unter dieser Formel beschriebene Verbindung war vermutlich Anisyliden-brombrenztraubensäure (s. S. 689) (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2459 Anm. 17). — *B.* Beim Behandeln von Anisylidenbrenztraubensäure mit Brom in kaltem Chloroform (R., *Am. Soc.* 48, 2459). — Schmilzt ungereinigt bei 98—100° (R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine zunächst orangefelbe, dann braune, zuletzt rotviolette Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511). — Geht beim Kochen mit Wasser quantitativ, beim Behandeln mit Chloroform, Ligroin oder Eisessig zum Teil in Anisyliden-brombrenztraubensäure über (R.).

**Methylester**  $C_{12}H_{10}O_4Br_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Anisylidenbrenztraubensäure-methylester und Brom in kaltem Chloroform (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2459). — F: 93°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs orangefelbe, dann braune, zuletzt rotviolette Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511).

**Äthylester**  $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Anisylidenbrenztraubensäure-äthylester und Brom in kaltem Chloroform (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2459). — F: 100—108°. Zersetzt sich an der Luft.

**6.  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenyl-buttersäure,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_4 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-methylester**  $C_{17}H_{16}O_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von  $\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-nitril (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1249). — Nadeln (aus Methanol). F: 75,5—76°. Eine methylalkoholische Lösung gibt nach längerem Stehenlassen, eine Lösung der Schmelze in Methanol sofort eine rotviolette Färbung mit Eisenchlorid. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure  $\alpha'$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-aceton und wahrscheinlich  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-aceton.

**$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl-acetessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Phenoxyacetyl-benzilycyanid,  $\alpha'$ -Phenoxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-aceton**  $C_{16}H_{15}O_2N = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  bzw. desmotrope Form (H 960; E I 465). *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyessigsäure-äthylester mit Benzilycyanid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1248). — Blättchen (aus Methanol). F: 126—127°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

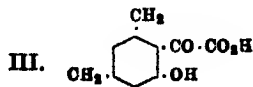
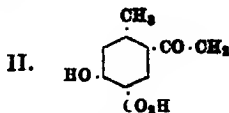
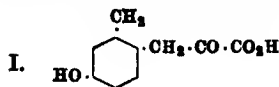
**7.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-oxo-2-methyl-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-2-methyl-phenylbrenztraubensäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel I auf S. 684.

**$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxo-2-methyl-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxo-2-methyl-zimtsäure**  $C_{17}H_{15}O_2N = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[4-acetoxy-2-methyl-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit alkoh. Natronlauge (SCHMALFUSS, PESCHKE, *B.* 62, 2593). —

Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 254° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96), Acetanhydrid und rotem Phosphor in 2-Methyl-tyrosin über.

8. **6-Oxy-4-methyl-3-acetyl-benzoesäure, 4-Methyl-5-acetyl-salicylsäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel II.

6-Oxy-4-methyl-3-dichloracetyl-benzoesäure bzw. 6-Oxy-4-methyl-3-[ $\beta,\beta$ -dichlor- $\alpha$ -oxyvinyl]-benzoesäure,  $\beta,\beta$ -Dichlor-4- $\alpha$ -dloxy-2-methyl-styrol-carbonsäure-(5)  $C_{10}H_8O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$  bzw.  $CCl_2 : C(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von m-Kresotinsäure mit Chloralhydrat und 98%iger Schwefelsäure (SHAH, ALIMOHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 266). — Krystalle (aus Methanol). F: 165° (Zers.). Löslich in Eisessig, Aceton, Äther und Alkoholen, unlöslich in Benzol und Petroläther. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 6-Oxy-4-methyl-3-äthyl-benzoesäure (SH., AL., *J. indian chem. Soc.* 8, 269).



9. **6-Oxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure, 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoyl-ameisensäure**  $C_{10}H_{10}O_4$ , Formel III. B. Das Dinatriumsalz entsteht beim Lösen von 4,6-Dimethyl-cumarandion (Syst. Nr. 2479) in verd. Natronlauge (FRÉS, A. 442, 266). — Die freie Säure ist nicht beständig; beim Ansäuern alkal. Lösungen erhält man wieder 4,6-Dimethyl-cumarandion (Fr.). Liefert mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 6-Oxy-2,4-dimethyl-benzoesäure (STOLLÉ, KNEBEL, B. 54, 1217). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 117° (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 327). —  $Na_2C_{10}H_8O_4$ . Bronzefarbene Blättchen (aus wäBr. Lösung durch Fällen mit Alkohol). Leicht löslich in Wasser (Fr.).

6-Methoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 4,6-Dimethyl-cumarandion in ca. 5%iger Kalilauge mit überschüssigem Dimethylsulfat bei ca. 50° (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Nadeln (aus Methanol). F: 126—127°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Äthoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure  $C_{12}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 141—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation im Vakuum Äthyl-[3,5-dimethyl-phenyl]-äther und 6-Äthoxy-2,4-dimethyl-benzoesäure. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung erhält man 6-Äthoxy-2,4-dimethyl-benzoesäure.

6-Methoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 6-Methoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Nadeln. F: 48°; die Schmelze kann nur durch Impfen wieder zum Erstarren gebracht werden. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol.

6-Äthoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-methylester  $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333, 336). — Nadeln (aus Methanol). F: 85—86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6-Methoxy-2,4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-äthylester  $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 333). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{15}$ : 180°.

4. **Oxy-oxo-carbonsäuren**  $C_{11}H_{12}O_4$ .

1.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-benzoyl-essigsäure  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\gamma$ -p-Tolyloxy- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-äthylester, [ $\beta$ -p-Tolyloxy-äthyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester, [ $\beta$ -p-Kresoxy-äthyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester  $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Natriumbenzoylessigester und  $\beta$ -p-Tolyloxy-äthylbromid in Alkohol (LA FORGE, *Am. Soc.* 50, 2475). — Wurde nicht rein erhalten.  $Kp_8$ : 240—250° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge  $\gamma$ -p-Kresoxybutyrophenon (E II 8, 116).



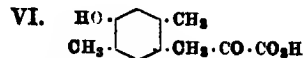
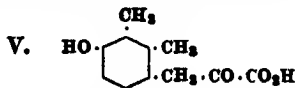
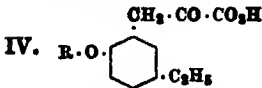
bis 1406]

## SALICOYLVALERIANsäURE

2.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[6-oxy-3-äthyl-phenyl]-propionsäure, 6-Oxy-3-äthyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel IV (R = H).

6-Methoxy-3-äthyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{12}H_{14}O_4$ , Formel IV (R =  $CH_3$ ). B. Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[6-methoxy-3-äthyl-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit 10%iger Natronlauge (GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 930). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Methanol. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 6-Methoxy-3-äthyl-phenylessigsäure. Liefert mit o-Phenylendiamin 3-Oxy-2-(6-methoxy-3-äthyl-benzyl)-chinoxalin. — Natriumsalz  $NaC_{12}H_{13}O_4$ . Krystalle mit 0,5  $H_2O$  (aus Wasser). F: 184°.

3.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-oxy-2.3-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-2.3-dimethyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel V.

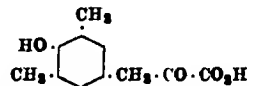


$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-2.3-dimethyl-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-2.3-dimethyl-zimtsäure  $C_{18}H_{17}O_4N$  = HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw. HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[4-acetoxy-2.3-dimethyl-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit alkoh. Natronlauge (SCHMALFUSS, PESCHKE, B. 62, 2597). — Gelbliche Krystalle. F: 236° (korr.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96), Acetanhydrid und rotem Phosphor 2.3-Dimethyl-tyrosin.

4.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-2.5-dimethyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel VI.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure  $C_{18}H_{17}O_4N$  = HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw. HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (SCHMALFUSS, PESCHKE, B. 62, 2595). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 239° (korr.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96), Acetanhydrid und rotem Phosphor 2.5-Dimethyl-tyrosin. Gibt beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-nitrat-Lösung eine rote Färbung (SCH., B. 62, 2596 Anm. 30).

5.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-3.5-dimethyl-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{14}O_4$ , Formel VII.



$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-3.5-dimethyl-zimtsäure  $C_{18}H_{17}O_4N$  = HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw. HO  $\cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHMALFUSS, PESCHKE, B. 62, 2596). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 222° (korr.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96), Acetanhydrid und rotem Phosphor 3.5-Dimethyl-tyrosin. Gibt mit Quecksilber(II)-nitrat-Lösung einen weißen Niederschlag (SCH., P. B. 62, 2596 Anm. 30).

5. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{14}O_4$ .

1.  $\epsilon$ -Oxo- $\epsilon$ -[2-oxy-phenyl]-n-capronsäure,  $\delta$ -[2-Oxy-benzoyl]-n-valeriansäure,  $\delta$ -Salicyl-n-valeriansäure  $C_{12}H_{14}O_4$  = HO  $\cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  bzw. desamotrope Form. B. Beim Diazotieren von  $\delta$ -[2-Amino-benzoyl]-n-valeriansäure in verd. Salzsäure und nachfolgenden Verkochen (PATERSON, PLANT, Soc. 127, 1798). Bei der Ozonspaltung von 1.2.3.4-Tetrahydro-diphenyloxyd (Syst. Nr. 2368) in Tetrachlorkohlenstoff und etwas Eisessig bei Gegenwart von wenig Brom (EBEL, Helv. 12, 14). Bei der Oxydation von 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-diphenyloxyd (Syst. Nr. 2367) mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromtrioxyd in Eisessig (v. BRAUN, B. 55, 3767). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94° (v. BR.; PA., PL.), 90° (E.). Kp<sub>12</sub>: 240—242° (v. BR.). Mit Wasserdampf flüchtig (E.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (v. BR.). Löst sich in Alkali mit gelber Farbe (v. BR.). Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (v. BR.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Wasser bei Zimmertemperatur  $\delta$ -[3.5-Dibrom-salicyl]-n-valeriansäure (S. 686); mit überschüssigem Brom in Wasser bei 90° erhält man eine bromhaltige Säure vom Schmelzpunkt 88—80° und daneben ein bromhaltiges Produkt vom Schmelzpunkt 175—180° (hellgelbe Blättchen) (E.). Gibt beim Nitrieren ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 121°

(v. BR.). Beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd bei 270° erhält man Phenol und Adipinsäure (v. BR.). Liefert beim Erwärmen mit Isatin in alkalisch-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad 2-[2-Oxy-phenyl]-3-[ $\gamma$ -carboxy-propyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3363) (v. BR.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 173° (v. BR.; PA., PL.).

$\delta$ -[2-Methoxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{19}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .  
B. Bei längerem Kochen von  $\delta$ -[2-Oxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure mit überschüssigem Methyljodid und Alkali in Methanol (v. BRAUN, B. 55, 3768). — F: 82°.

$\delta$ -[2-Benzoyloxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{15}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . F: 82° (v. BRAUN, B. 55, 3768).

Oxim der  $\delta$ -Salicyl-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .  
Krystalle (aus Wasser). F: 128° (v. BRAUN, B. 55, 3768). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; leicht löslich in Sodalösung.

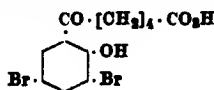
Semcarbazon der  $\delta$ -Salicyl-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{17}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186° (v. BRAUN, B. 55, 3768). Schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Sodalösung.

Semcarbazon der  $\delta$ -[2-Methoxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure  $C_{16}H_{19}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . F: 175—176° (v. BRAUN, B. 55, 3769). Schwer löslich in Alkohol.

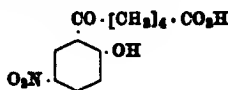
$\delta$ -[2-Methoxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure-methylester  $C_{16}H_{19}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\delta$ -[2-Methoxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure mit methylalkoholischer Salzsäure (v. BRAUN, B. 55, 3769). — Nadeln. F: 28°. Sehr leicht löslich in Äther.

$\delta$ -[3,5-Dibrom-2-oxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure,  $\delta$ -[3,5-Dibrom-salicyl]-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{11}O_4Br_2$ , Formel I. B. Bei der Einw. von Brom auf  $\delta$ -Salicyl-*n*-valeriansäure in Wasser bei Zimmertemperatur (EBEL, *Helv.* 12, 15). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. Die alk. Lösung ist intensiv gelb. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Permanganat in Benzol auf 60°. Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure Pikrinsäure und Adipinsäure (?).

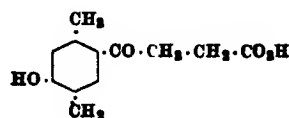
$\delta$ -[5-Nitro-2-oxy-benzoyl]-*n*-valeriansäure,  $\delta$ -[5-Nitro-salicyl]-*n*-valeriansäure  $C_{15}H_{13}O_4N$ , Formel II. B. Bei der Oxydation von 6-Nitro-1.2.3.4.10.11-hexahydro-diphenylenoxyd (Syst. Nr. 2367) mit Chromtrioxyd in Eisessig (v. BRAUN, B. 55, 3770). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Nicht löslich in Wasser.



I.



II.



III.

2.  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[4-oxy-2,5-dimethyl-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -[4-Oxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure  $C_{15}H_{19}O_4$ , Formel III.

$\beta$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure  $C_{15}H_{19}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit *p*-Xylenol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol, zuletzt bei 65° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2381). — Prismen (aus Wasser). F: 131°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure  $\gamma$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-phenyl]-buttersäure.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{15}H_{19}O_4Cl = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Aufbewahren von  $\beta$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-acrylsäure in alkoh. Salzsäure (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2383). — Prismen (aus Benzin). F: 89—90°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in konz. Salzsäure  $\gamma$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-phenyl]-buttersäure. Gibt beim Erwärmen mit Natriummalonester in Benzol auf 80°  $\gamma$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure  $C_{15}H_{17}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Aufbewahren von  $\beta$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-acrylsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2382). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 144—147°.

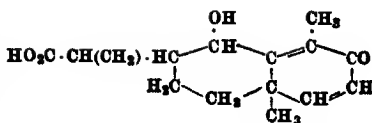
$\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{15}H_{17}O_4Br = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Aufbewahren von  $\beta$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-acrylsäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2382). — Prismen (aus Benzin). F: 90—91°.

bis 1411]

6. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{20}O_4$ .

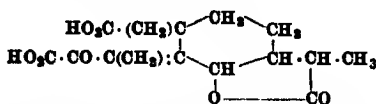
8 - Oxy-2-oxo-1.10-dimethyl-2.5.6.7.8.10-hexahydro-naphthalin- $[\alpha$ -propionsäure]-(7),

Santoninsäure  $C_{15}H_{20}O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 962; E I 467). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 611. — Natrium-santoninat  $NaC_{15}H_{19}O_4 + 3,5 H_2O$ . Ist piezoelektrisch (ELINGS, TERPSTRA, Z. Kr. 67, 282).



E I 467, Textzeile 7 v. u. vor „bei 100°“ füge ein „in wäſſr. Lösung“.

Der H 963 beschriebenen Säure  $C_{15}H_{20}O_7$  kommt die Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}O_7$  und nebenstehende Konstitution (Syst. Nr. 2622; s. E I 18, 527) zu (WEDKIND, TETTWEILER, B. 64 [1931], 1796; vgl. a. RUZICKA, EICHENBERGER, Helv. 13 [1930], 1120).



Der H 964 beschriebenen Tetracarbonsäure  $C_{11}H_{16}O_8$  kommt die Konstitution einer Heptan-tetracarbonsäure-(2.2.5.6)  $(HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_3$  zu (WEDKIND, TETTWEILER, B. 64 [1931], 1798). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung eine Säure  $C_9H_{12}O_6$  (s. u.) (ANGELI, R. A. L. [5] 33 II, 16).

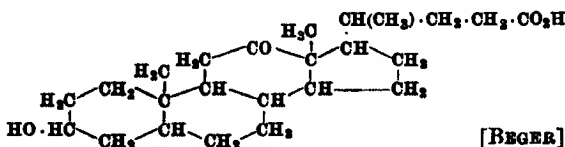
Säure  $C_9H_{12}O_6$ . B. Bei der Oxydation der Tetracarbonsäure  $C_{11}H_{16}O_8$  (s. o.) mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (ANGELI, R. A. L. [5] 33 II, 16). — Sirup. — Silbersalz  $Ag_2C_9H_{10}O_6$ .

Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_5$  vom Schmelzpunkt 145° (H 964). Gibt mit Wasser eine Tricarbon-säure  $C_{10}H_{16}O_5$  vom Schmelzpunkt 88° (s. u.) (ANGELI, R. A. L. [5] 33 II, 16).

Tricarbonsäure  $C_{10}H_{16}O_5$  vom Schmelzpunkt 88°. B. Beim Behandeln des Anhydrids  $C_{10}H_{14}O_5$  vom Schmelzpunkt 145° (H 964) mit Wasser (ANGELI, R. A. L. [5] 33 II, 16). — Geht beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd in die Tricarbonsäure  $C_{10}H_{16}O_5$  vom Schmelzpunkt 127° (H 964) über.

7. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{32}O_4$ .

3 - Oxy - 12 - oxo - cholansäure  $C_{24}H_{32}O_4$ , s. nebenstehende Formel, s. 4. Haupt-  
abteilung, Sterine.



[BEGER]

e) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_4$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_8O_4$ .

1. 1-Oxy-3-[2-oxo-phenyl]-propen-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-benzylidenbrenztraubensäure, Salicylidenbrenztraubensäure  $C_{10}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ .

2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure  $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenztraubensäure und 2-Methoxy-benzaldehyd in 10%iger Natronlauge bei 0° (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 2507). — Leuchtend orangerote Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 131°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefel-säure eine dunkelrote Färbung (R., H., Am. Soc. 50, 2511). — Entfärbt sich oberflächlich am hellen Sonnenlicht. Wird durch Wasser am Sonnenlicht und beim Kochen zu den Ausgangsprodukten hydrolysiert. Liefert mit 1 Mol Brom in kaltem Chloroform 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromid (S. 682); mit 2 Mol Brom erhält man 5-Brom-2-methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromid (S. 683). — Natriumsalz. Gelb.

Methylester  $C_{13}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Veresterung von 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure mit methylalkoholischer Salzsäure, mit Dimethylsulfat oder mit Diazomethan (REIMER, HOWARD, Am. Soc. 50, 2508). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 48°. Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Verflüssigt sich am Sonnenlicht in wenigen Minuten. Wird beim Aufbewahren an feuchter Luft verseift. Liefert bei der Einw.

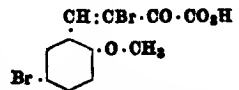
von Brom in Chloroform [2-Methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure und [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure.

Äthylester  $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure und alkoh. Salzsäure (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2508). — Gelbes Öl.  $K_{P_{11}}$ : 223°.

[2-Methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure  $C_{11}H_9O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromid beim Erhitzen auf dem Wasserbad, beim Kochen mit Wasser und beim Erwärmen mit Benzol (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2508). — Nadeln (aus Chloroform, Chloroform + Ligroin oder Methanol). F: 173°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine zunächst rotbraune, dann rotviolette Färbung (R., H., *Am. Soc.* 50, 2511). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-zimtsäure (F: 171°). Gibt mit Diazomethan den Methyl ester (s. u.), mit methylalkoholischer Salzsäure geringe Mengen einer in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86° kristallisierenden Substanz.

Methylester  $C_{12}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure und Diazomethan in Äther (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2509). — Farblose Nadeln (aus Methanol). F: 88—89°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs rotbraune, dann rotviolette Färbung (R., H., *Am. Soc.* 50, 2511).

Farblose [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure  $C_{11}H_9O_4Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Brom-2-methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromid mit 40%iger Essigsäure (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2509). Aus der gelben Form beim Erhitzen auf 145—150°, beim Belichten und bei wiederholter Krystallisation aus Benzol (R., H., *Am. Soc.* 50, 2510). — Nadeln. F: 210° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs grüne, dann grünlichblaue Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure, mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung höherschmelzende 5- $\alpha$ -Dibrom-2-methoxy-zimtsäure.



Methylester  $C_{12}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus farbloser [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure und Diazomethan in Äther (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2509). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Äther bei 131°. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die freie Säure.

Gelbe [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure  $C_{11}H_9O_4Br_2$ , s. obenstehende Formel. B. Neben dem Methylester bei der Einw. von Kaliummethylat-Lösung auf den Methylester des 5-Brom-2-methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromids (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2510). Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (R., H.). — Tiefgelbe Nadeln (aus Benzol). Löslich in Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs braune, dann olivgrüne Färbung. — Geht beim Erhitzen auf 145—150°, bei Belichtung und bei wiederholter Krystallisation aus Benzol in die farblose Form über.

Methylester  $C_{12}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Brom-2-methoxy-benzylidenbrenztraubensäure-dibromid durch Einw. von Kaliummethylat-Lösung oder besser von Kaliumacetat in Methanol (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2510). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 143°. Unlöslich in Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Färbung. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge gelbe [5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-brombrenztraubensäure.

## 2. 1-Oxo-3-[4-oxo-phenyl]-propen-(2)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-benzylidenbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$ .

4-Methoxy-benzylidenbrenztraubensäure, Anisylidenbrenztraubensäure, Anisalfrenztraubensäure  $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 965; E I 468). B. Beim Erwärmen von Anisylidenbrenztraubensäure-äthylimid mit verd. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* 455, 28). — Darstellung durch Kondensation von Brenztraubensäure mit Anisaldehyd in verd. Natronlauge (vgl. H 965); REIMER, *Am. Soc.* 48, 2458; vgl. a. CRUSA, *G.* 49 I [1919], 170. — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 131° (R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511). — Gibt mit Brom in kaltem Chloroform Anisylidenbrenztraubensäure-dibromid (S. 683) (R.). Beim Einleiten von Bromdampf in wässrig-methylalkoholische Lösungen erhält man je nach der Geschwindigkeit des Einleitens Anisylidenbrenztraubensäure oder Anisylidenbrombrenztraubensäure und [3-Brom-anisyliden]-brombrenztraubensäure-methylester (R.).

Anisylidenbrenztraubensäure-äthylimid,  $\alpha$ -Äthylimid- $\beta$ -Anisyliden-propionsäure  $C_{13}H_{14}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(N : C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus Anisaldehyd-äthylimid und Brenztraubensäure in Alkohol (SKITA, WULFF, *A.* 455, 35). — Hellgelb. F: 122° (Zers.). — Wird beim Aufbewahren, besonders am Licht, dunkel (SK., W., *A.* 455, 35). Liefert bei der

Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol bei 1 Atm. Überdruck  $\alpha$ -Äthylamino- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]-buttersäure (SK., W., A. 455, 35). Gibt bei langsamem Erwärmen mit Glycerin auf 140°, Versetzen mit Salzsäure und Destillieren mit Wasserdampf geringe Mengen 4-Methoxy-zimtaldehyd (SK., W., A. 455, 27). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure erhält man Anisylidenbrenztraubensäure (SK., W., A. 455, 28).

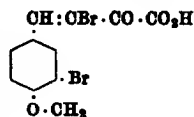
$\alpha$ -Anisylidenbrenztraubensäure-methylester  $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anisylidenbrenztraubensäure und gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2458). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 106°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Anisylidenbrenztraubensäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anisylidenbrenztraubensäure und gesättigter alkoholischer Salzsäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2458). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 48°. Viel leichter löslich als der Methylester.

Anisyliden-brenztraubenhydroximsäurechlorid,  $\alpha'$ -Chlor- $\alpha'$ -isonitroso- $\alpha$ -anisyliden-aceton  $C_{11}H_{10}O_3NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CCl : N \cdot OH$ . B. Neben  $\alpha'$ -Isonitroso- $\alpha$ -anisyliden-aceton beim Behandeln von Anisylidenaceton mit Nitrosylchlorid in Äther bei -15° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, A. 444, 133). — Nadeln (aus Chloroform). F: 143—144° (Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. — Gibt beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Natronlange 4-Methoxy-zimtsäure.

Anisyliden-brombrenztraubensäure  $C_{11}H_9O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Bei langsamem Einleiten von Bromdampf in eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von Anisylidenbrenztraubensäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2460). Beim Kochen von Anisylidenbrenztraubensäuredibromid (S. 683) mit Wasser (R., *Am. Soc.* 48, 2459). — Gelbliche Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Essigsäure); kann auch in Krystallen von höherem Wassergehalt auftreten. Schmilzt wasserfrei bei 136° (R.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe, über Braun in Rotviolett übergehende Färbung (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd  $\alpha$ -Brom-4-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 188° (S. 183) (R.). Wird durch gesättigte methylalkoholische Salzsäure bei Zimmertemperatur nicht verestert (R.).

[3-Brom-anisyliden]-brombrenztraubensäure  $C_{11}H_9O_4Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Methylesters mit Kalium-methylat-Lösung (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2461). — Gelbliche Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 135° (R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure anfangs eine orangegelbe Färbung, die über Grün in Blau übergeht (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 3. $\alpha$ -Dibrom-4-methoxy-zimtsäure (R.).



[3-Brom-anisyliden]-brombrenztraubensäure-methylester  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei ziemlich schnellem Einleiten von Bromdampf in eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von Anisylidenbrenztraubensäure (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2461). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 145° (R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung, die erst in Grün, dann in Blau übergeht (R., HOWARD, *Am. Soc.* 50, 2511). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 3-Brom-anissäure (R.).

3. 3-Oxo-3-[4-oxo-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[4-Oxybenzoyl]-acrylsäure  $C_{10}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus Phenol und Maleinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 532). — Nadeln (aus Benzol). F: 134,5° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol und Wasser.

$\beta$ -[4-Methoxy-benzoyl]-acrylsäure,  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure  $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot H$  (H 965). B. Entsteht aus der gelben Form des Methylesters (S. 690) bei 5 Min. langem Kochen mit Sodälösung (RICE, *Am. Soc.* 46, 218), aus der farblosen Form des Äthylesters (S. 692) bei 1-stdg. Kochen mit verd. Sodälösung, neben dimerer  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure (R., *Am. Soc.* 46, 219), aus den gelben und den farblosen Formen des Methylesters und des Äthylesters bei 10-stdg. Kochen mit ca. 10%iger Salzsäure oder beim Aufbewahren mit konz. Salzsäure, neben dimerer  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anisoyl-propionsäure (R., *Am. Soc.* 46, 218, 219). — Gelb. F: 130—132°. — Geht bei der Einw. von Sonnenlicht sowie beim Aufbewahren mit konz. Salzsäure in dimere  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure (s. n.) über. Liefert mit Brom in Eisessig niedrigerschmelzende, in Chloroform höherschmelzende und niedrigerschmelzende  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anisoyl-propionsäure.

Dimere  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure  $C_{22}H_{20}O_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot H]_2$ . Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt. — B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 180° (RICE, *Am. Soc.* 46, 218). Schwer löslich in Äther.

$\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (H 965). Zur Bildung aus Maleinsäureanhydrid, Phenetol und Aluminiumchlorid vgl. RICE, *Am. Soc.* 46, 2321. — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141—142°. Löslich in Methanol, Alkohol und Äther sowie in siedendem Benzol, Toluol und Wasser. — Polymerisiert sich nicht bei Belichtung mit Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht (R., *Am. Soc.* 46, 2319). Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure teilweise in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure über (R., *Am. Soc.* 46, 2323).

$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Maleinsäureanhydrid und Diphenyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (RICE, *Am. Soc.* 48, 271). Durch Einw. von Brom auf  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Methanol (R.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 121°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in siedendem Wasser. — Die Lösung in Benzol wird im Sonnenlicht nicht verändert; die feste Substanz zersetzt sich bei starker Sonnenbestrahlung oberflächlich unter Orangefärbung. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure geringe Mengen  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure(?) (R., *Am. Soc.* 48, 272). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig höher-schmelzende, in Chloroform niedrigerschmelzende  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 48, 271).

Semicarbazon der  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure, Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 46, 222). — Gelblich. Schmilzt unter Zersetzung beim Eintauchen in ein auf 216° erhitztes Bad. Löslich in siedendem Wasser, Methanol und Alkohol.

Semicarbazon der  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RICE, *Am. Soc.* 46, 2326). — F: 212° (Zers.).

$\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylester  $C_{13}H_{16}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Gelbe (höherschmelzende) Form. B. Aus  $\beta$ -Anisoyl-propionsäure-methylester durch Bromierung in Chloroform und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 46, 216). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 71—72°. Löslich in Äther, Benzol, Methanol und Alkohol. — Geht beim Bestrahlen der Benzol-Lösung mit Sonnenlicht in einem Quarzgefäß in die farblose Form über. Addiert Brom in Chloroform unter Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-methylester. Bei kurzem Kochen mit verd. Sodalösung erhält man  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure. Gibt bei 10-stdg. Kochen mit 10%iger Salzsäure monomere und dimere  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anisoyl-propionsäure. Liefert bei Gegenwart von Natriumacetat in wäbr. Methanol mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid überwiegend höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylester-semicarbazon, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid überwiegend  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-methylester (Syst. Nr. 2080) und dessen Semicarbazon.

b) Farblose (niedrigerschmelzende) Form. B. s. o. bei der gelben Form. — Farblose Krystalle (aus Methanol). F: 62° (RICE, *Am. Soc.* 46, 217). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Ist in trockenem Zustand am Sonnenlicht beständig. Geht in Äther oder Benzol-Lösung bei Gegenwart von wenig Jod am Sonnenlicht wieder in die gelbe Form über. Reagiert mit Semicarbazid wie die gelbe Form.

$\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{13}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Gelbe (höherschmelzende) Form. B. Analog der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters (s. o.) (RICE, *Am. Soc.* 46, 2321). Entsteht ferner in mäßiger Ausbeute beim Behandeln von  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (R.). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 81,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Geht in festem Zustand oder in Benzol-Lösung bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in die farblose Form über; bei starker Erwärmung erfolgt gleichzeitig auch Polymerisation. Addiert Brom in Chloroform unter Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester. Wird durch 10%ige Sodalösung bei kurzem Kochen nur zu einem geringen Teil verseift, bei längerer Einw. zersetzt. Liefert bei der Verseifung mit kalter konzentrierter Salzsäure nur  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure; bei der Verseifung mit siedender verdünnter Salzsäure erhält man auch  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure. Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester-semicarbazon,  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester und das Semicarbazon der letztgenannten Verbindung in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen.

b) Farblose (niedrigerschmelzende) Form. B. s. o. bei der gelben Form. — Farblose Nadeln (aus Methanol). F: 53° (RICE, *Am. Soc.* 46, 2322). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Wird in festem Zustand durch Sonnenlicht oder ultraviolettes

Licht nicht verändert. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise, beim Aufbewahren in Gegenwart von Jod in Benzol im Dunkeln oder im Licht vollständig in die gelbe Form über. Verhält sich gegen Brom, Sodalösung und Salzsäure wie die gelbe Form. Gibt in Gegenwart von Natriumacetat in Methanol mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid hauptsächlich das Semicarbazon dieses Esters.

$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Gelbe (höherschmelzende) Form. *B.* Analog der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters (S. 690) (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 93°. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und siedendem Methanol. — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf den gepulverten Ester erhält man dimeren  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (s. u.); bei längerer Bestrahlung einer gesättigten Lösung in Benzol mit schwachem Sonnenlicht erfolgt Umwandlung in die farblose Form (s. u.). Gibt kein festes Dibromid. Reagiert mit Semicarbazid analog dem gelben  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 690).

b) Farblose (niedrigerschmelzende) Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Petroläther). F: 83° (RICE, *Am. Soc.* 48, 271). Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Aufbewahren in Gegenwart von Jod in Benzol und beim Behandeln mit konz. Salzsäure vollständig in die gelbe Form über. Gibt kein festes Dibromid. Gibt mit Semicarbazid-hydrochlorid in methylalkoholischer Natriumacetatlösung  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester als einziges Reaktionsprodukt.

Dimerer  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{34}H_{26}O_8 = [C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf gepulverten gelben  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (RICE, *Am. Soc.* 48, 271). — Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 167°.

Semicarbazon des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters  $C_{15}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Umsetzung von gelbem  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylester mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol bei Zimmertemperatur (RICE, *Am. Soc.* 46, 219). Beim Auflösen der niedrigerschmelzenden Form in heißem Eisessig und Verdünnen der Lösung mit Wasser (R.). — Farblose Tafeln (aus Methanol). F: 178°. — Reagiert nicht mit Semicarbazid.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 165° (RICE, *Am. Soc.* 46, 219). — Geht beim Auflösen in heißem Eisessig und Zufügen von Wasser in die höherschmelzende Form über. Reagiert nicht mit Semicarbazid.

Semicarbazon des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylesters  $C_{14}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 46, 2324). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 173°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form und anderen Verbindungen bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in viel Methanol (RICE, *Am. Soc.* 46, 2325). — Farblose Krystalle (aus Methanol oder verd. Essigsäure). F: 149°.

Semicarbazon des  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylesters  $C_{15}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 48, 273). — Krystalle (aus Methanol). Erweicht bei 75°; F: 150°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Gelbliche methanolhaltige Krystalle (aus Methanol). Erweicht bei 75°; F: 141° (RICE, *Am. Soc.* 48, 273)

$\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylester  $C_{19}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Gelbe (niedrigerschmelzende) Form. *B.* Analog der gelben Form des Methylesters (S. 690) (RICE, *Am. Soc.* 46, 216). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 42—43°.  $Kp_{11}$ : 210—215°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Ligroin. — Wandelt sich bei Bestrahlung mit Sonnenlicht in Benzol-Lösung im Quarzgefäß in die farblose Form um. Liefert mit Brom in Chloroform höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -anisoxy-propionsäure-äthylester. Gibt in wäßrig-alkoholischer

Natriumacetat-Lösung mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid hauptsächlich die beiden Semicarbazone des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylesters, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid hauptsächlich  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylester und dessen Semicarbazon.

b) Farblose (höherschmelzende) Form. *B.* Durch Bestrahlung einer Lösung der gelben Form in Benzol mit Sonnenlicht im Quarzgefäß (RICE, *Am. Soc.* 46, 217). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). *F*: 46—47°. Außerordentlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Im trockenen Zustand im Sonnenlicht beständig. Geht bei Gegenwart von wenig Jod in Benzol oder Äther im Sonnenlicht wieder in die gelbe Form über. Addiert Brom in Chloroform-Lösung. Wird durch siedende verdünnte Sodälösung teilweise unter Bildung von monomerer und dimerer  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure verseift. Liefert in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylester, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylester und dessen Semicarbazon.

$\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Gelbe (feste) Form. *B.* Analog der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters (S. 690) (RICE, *Am. Soc.* 46, 2321). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 54°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Geht bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in festem Zustand oder in Benzol-Lösung in die farblose Form über. Liefert mit 2 Äquivalenten Semicarbazidhydrochlorid in alkoh. Natriumacetat-Lösung das höherschmelzende und das niedrigerschmelzende Semicarbazon des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylesters,  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester und dessen Semicarbazon.

b) Farblose (flüssige) Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Flüssigkeit. Erstartet nicht bei Kühlung mit festem Kohlendioxyd (RICE, *Am. Soc.* 46, 2322). — Lagert sich bei der Destillation unter vermindertem Druck sowie beim Aufbewahren in Gegenwart von Jod in Benzol oder rascher beim Belichten oder Erwärmen der mit etwas Jod versetzten Lösung in Benzol wieder in die gelbe Form um. Liefert bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid außerdem noch das Semicarbazon dieser Verbindung.

$\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Gelbe (feste) Form. *B.* Analog der gelben Form des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylesters (S. 690) (RICE, *Am. Soc.* 48, 270). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 46°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther. — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die feste Substanz oder auf die Lösungen in Benzol oder Äther entsteht die farblose Form (s. u.). Reagiert mit Brom unter Bildung von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester. Gibt in methylalkoholischer Natriumacetat-Lösung mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester-semicarbazon und  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester, mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid nur die letztgenannte Verbindung.

b) Farblose (flüssige) Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Farblose Flüssigkeit. Wandelt sich in Gegenwart von Jod in Benzol rasch in die gelbe Form um (RICE, *Am. Soc.* 48, 272). Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid in Natriumacetat-Lösung  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester.

Semicarbazon des  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylesters  $C_{14}H_{17}O_4N_2 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und dem Semicarbazon des  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -anisoyl-propionsäure-äthylesters bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-äthylester mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (RICE, *Am. Soc.* 46, 221). Beim Umkrystallisieren der niedrigerschmelzenden Form aus verd. Essigsäure (R.). — Farblose Krystalle (aus verd. Essigsäure). *F*: 165°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Gelbe Krystalle. *F*: 124° (RICE, *Am. Soc.* 46, 221). — Geht beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure in die höherschmelzende Form über.

Semicarbazon des  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylesters  $C_{15}H_{19}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester mit 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid in alkoh. Natriumacetatlösung (RICE, *Am. Soc.* 46, 2325). — Tafeln (aus Aceton). *F*: 155°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 140° (RICE, *Am. Soc.* 46, 2325).



Semicarbazon des  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylesters  $C_{13}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Höhererschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und  $\alpha$ -Semicarbazino- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester bei der Umsetzung von gelbem  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid in methylalkoholischer Natriumacetat-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 48, 274). — Farblose Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 156°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 85° (RICE, *Am. Soc.* 48, 274).

4. *3-Oxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(2)*,  $\beta$ -*Oxy- $\alpha$ -benzoyl-acrylsäure*,  $\alpha$ -*Oxymethylen-benzoylessigsäure*  $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -benzoyl-acrylsäure-äthylester,  $\alpha$ -Äthoxymethylen-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von Benzoylessigester mit Orthoameisensäure-triäthylester und Acetanhydrid (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* 59, 2967; WEISS, WOLDICH, *M.* 47, 431). — Ist nicht einheitlich (W., W.). Zähflüssiges Öl.  $K_{P_{15}}$ : 203° (F., D., L.);  $K_{P_{13}}$ : 207—212° (W., W.). — Gibt beim Kochen mit Resacetophenon und Natriumäthylat-Lösung 7-Oxy-6-acetyl-3-benzoyl-cumarin (WEISS, WOI., *M.* 47, 431; vgl. WEISS, MERKSAMMER, *M.* 50, 118). Beim Kochen mit  $\alpha$ - $\gamma$ -Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat-Lösung entsteht Diäthylerythrophansäure (S. 663) (F., D., L.).

2. *Oxy-oxo-carbonsäuren*  $C_{11}H_{10}O_4$ .

1. *4-[4-Oxy-phenyl]-buten-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)*, *4-Oxy-cinnamoylessigsäure*  $C_{11}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

*4-Methoxy-cinnamoylessigsäure-methylester*  $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandlung von  $\alpha$ -[4-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-methylester mit Ammoniak (D: 0,91) bei Zimmertemperatur (BORSCHKE, WALTER, *B.* 60, 2113). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 84—85°.

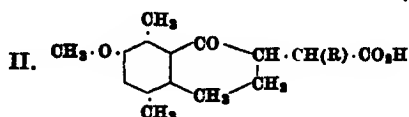
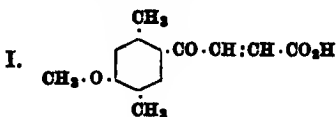
2. *1-Phenyl-buten-(2)-ol-(3)-on-(1)-carbonsäure-(2)*,  $\beta$ -*Oxy- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure*  $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CH_2$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzoyl-acetessigsäure.

$\beta$ -Benzoyloxy- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-äthylester, *O.C-Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester*  $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$ . Diese Konstitution kommt der H 889 als  $\alpha$ - $\alpha$ -Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester beschriebenen Verbindung zu (v. AUWERS, *B.* 65 [1932], 1562; vgl. BERNHARD, *A.* 282 [1894], 185, 187).

$\beta$ -Benzoyloxy- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-1-menthylester, *O.C-Dibenzoyl-acetessigsäure-1-menthylester*  $C_{28}H_{32}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_{10}H_{18}) : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : +53,9° (Benzol;  $p = 10$ ); Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: AKERMANN, *A.* 420, 30.

3. *Oxy-oxo-carbonsäuren*  $C_{13}H_{12}O_4$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{14}O_4$ , Formel I. *B.* Durch Einw. von Maleinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf *p*-Xylenolmethylester in Benzin (Kp: 80—100°), zuletzt bei 70° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2382). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 156—157°. — Verharzt beim Erhitzen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure auf 100°. Gibt mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure, mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-2,5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester; reagiert analog mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol.



4. *Oxy-oxo-carbonsäuren*  $C_{14}H_{16}O_4$ .

*3-Methoxy-5-oxo-1,4-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(6)*, *7-Methoxy-5,8-dimethyl-tetralon-(1)-essigsäure-(2)*  $C_{14}H_{16}O_4$ , Formel II (R = H). *B.* Bei kurzem Erwärmen von [4-Methoxy-2,5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure mit konz. Schwefelsäure

auf dem Wasserbad (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2384). — Tafeln (aus Benzol). F: 143—145°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure [7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralyl-(2)]-essigsäure.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{18}O_4$ .

3-Methoxy-5-oxo-1.4-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(6), 7-Methoxy-5.8-dimethyl-tetralon-(1)-[ $\alpha$ -propionsäure]-(2)  $C_{15}H_{18}O_4$ , Formel II auf S. 693 (R = CH<sub>3</sub>). Gemisch von Stereoisomeren. — B. Das Lacton der Enolform (Syst. Nr. 2512) entsteht bei kurzem Erwärmen von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 80°; man erhält die freie Säure durch Kochen des Lactons mit methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2386). — Schmilzt bei 105—115°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure ein Gemisch von stereoisomeren Methyläther-dl-santonigsäuren (S. 194).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_4$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{18}O_4$ .

4-Methoxy-2-phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-on-(6)  $C_{14}H_{18}O_2N$  =  $CH_3 \cdot O \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ \diagdown CH \end{matrix} \cdot CO \cdot CH \cdot CN$  (H 968). B. Entsteht aus Phenyldihydroresorcyllsäurenitril (vgl. H 968) auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1988). — F: 171—172°.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{14}O_4$ .

4-Methyl-2-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{17}H_{20}O_4$ , Formel III oder IV. B. Aus 2-Methoxy-benzylidenaeton und Acetessigester in siedender



Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Natronlauge (FORSTER, HEILBRON, *Soc.* 125, 344). — Bläßgelbe Nadeln (aus Schwerbenzin). F: 139°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

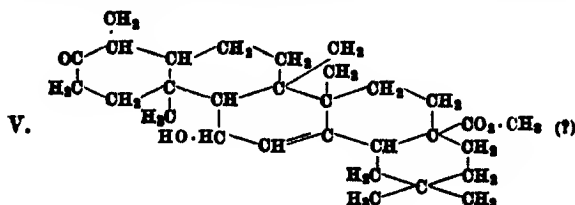
3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{20}O_4$ .

1.1-Dimethyl-4-[2-oxo-cinnamoyl]-cyclobutan-essigsäure-(2), Salicyliden-dl-pinonsäure  $C_{17}H_{20}O_4$  =  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot HC \begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Aufbewahren einer Lösung von dl-Pinonsäure und Salicylaldehyd in Alkohol + konz. Schwefelsäure (FERNANDEZ, MIRASIERRA, *R.* 48, 863). — F: 159—161°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Entfärbt Brom.

Äthylester  $C_{19}H_{24}O_4$  =  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Pinonsäure-äthylester und Salicylaldehyd in alkoh. Schwefelsäure (FERNANDEZ, MIRASIERRA, *R.* 48, 863). — Würde nicht krystallinisch erhalten.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{25}H_{44}O_4$ .

Oxyhederagonsäuremethylester  $C_{25}H_{44}O_4$ , Formel V. Zur Bezeichnung und zur Konstitution vgl. die bei Hederagonsäure (S. 513) und bei Hederagenin (S. 305) zitierte Literatur. — B. Neben

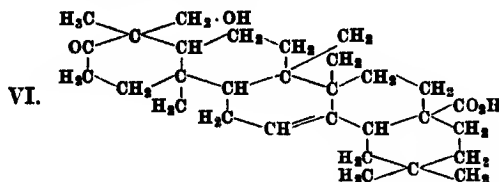


Ketohederagonsäuremethylester (S. 580) beim Zufügen von Chromschwefelsäure zu einer auf 40° erwärmten Lösung von Hederagonsäuremethylester (S. 513) in Eisessig (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 650, 651). — Prismen (aus Methanol). F: 215—216°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +10° (Pyridin; c = 1). — Gibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig einen Methylester  $C_{30}H_{48}O_5$  (Tafeln aus Aceton; F: 180—182°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +20,6° in Pyridin).

Oxim des Oxyhederagonsäure-methylesters  $C_{30}H_{47}O_4N = HO \cdot C_{28}H_{45}(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). Erweicht bei 170° und ist bei 200° vollständig geschmolzen (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 652).

## 5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{30}H_{48}O_4$ .

1. **Hederagonsäure, Hederagenonsäure**  $C_{30}H_{48}O_4$ <sup>1)</sup>, Formel VI. B. Durch Oxydation von Hederagenin (S. 306) mit Chromsäure und etwas Kaliumdisulfat in Eisessig + wenig Wasser (VAN DER HAAR, *R.* 44, 755). — Krystalle. F: 292° (v. d. H., *R.* 44, 755). Unlöslich in Dicarbonat-Lösung (v. d. H.). Gibt beim Neutralisieren mit alkoh. Alkalilauge und Eingießen in Wasser stark schäumende Lösungen (v. d. H.). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und 25%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom 1 Mol Kohlendioxyd ab (v. d. H., *R.* 44, 757). Über Zersetzung durch 80%ige Schwefelsäure bei 110° vgl. v. d. H., *R.* 44, 748 Anm. 28. — Kaliumsalz. Nadeln (v. d. H., *R.* 44, 756).



Semcarbazon der Hederagonsäure  $C_{31}H_{49}O_4N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{28}H_{45}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot H$ . Schmilzt nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei ca. 260° (VAN DER HAAR, *R.* 44, 756).

Hederagonsäure-methylester  $C_{31}H_{48}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{28}H_{45}O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Oxydation von Hederagenin-methylester (S. 307) mit Chromsäure bei Gegenwart von etwas Kaliumdisulfat und wenig Wasser in Eisessig (VAN DER HAAR, *R.* 44, 756). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Hederagenin-methylester mit Permanganat in Aceton (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 632, 635). Aus Hederagonsäure bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder beim Behandeln des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol (v. d. H., *R.* 44, 756). — Tafeln und Prismen (aus Methanol); F: 217—218° (J., *J. biol. Chem.* 63, 636). Krystalle mit ca. 0,5 H<sub>2</sub>O (aus wäBr. Aceton); F: 192—198° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens) (v. d. H., *R.* 44, 756).  $[\alpha]_D^{20}$ : +97° (Aceton; c = 1) (J., *J. biol. Chem.* 63, 636). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton (J.) und in Äthylacetat und Alkohol (v. d. H.), ziemlich leicht in heißem Ligroin (J.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit strohgelber Farbe, die beim Erwärmen in ein fluoreszierendes Orangerot übergeht (J.). Gibt mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid in Chloroform eine tief violette Färbung (J.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in eisigsaurer Lösung Hederagonsäuremethylester (S. 513) und Hederagenonsäure-monomethylester (S. 614) (J., GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645). Über Zersetzung durch 80%ige Schwefelsäure bei 110° vgl. v. d. H., *R.* 44, 748 Anm. 28.

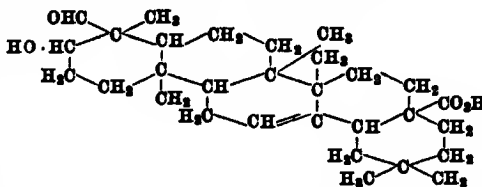
2-Brom-benzoat des Hederagonsäure-methylesters  $C_{32}H_{47}O_5Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{28}H_{45}O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Hederagonsäure-methylester und 2-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 636). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Oxim des Hederagonsäure-methylesters  $C_{31}H_{46}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot C_{28}H_{43}(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Mikroskopische Tafeln mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (aus Methanol). F: 211—213° (Zers.) (JACOBS, *J. biol. Chem.* 63, 636).

Hederagonsäure-äthylester  $C_{32}H_{50}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{28}H_{48}O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz der Hederagonsäure und Äthyljodid in Alkohol (VAN DER HAAR, *R.* 44, 756). — Krystalle. F: 182°.

<sup>1)</sup> Zur Identität von Hederagonsäure und Hederagenonsäure vgl. JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 645; VAN DER HAAR, *R.* 46, 31.

2. **Gypsophila-sapogenin, Gypsogenin, Albasapogenin, Githagenin**  $C_{28}H_{42}O_8$ , s. nebenstehende Formel. Die Bezeichnung Gypsogenin stammt von VAN DER HAAR, *R. 46*, 85 Anm. 1, die Bezeichnung Albasapogenin von KARRER, Mitarb., *Helv. 7*, 781. Zur Zusammensetzung vgl. RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv. 19* [1936], 1136; 20 [1937], 299 Anm. 3; R., GL., GROB, *Helv. 21* [1938], 86; zur Konstitution vgl. RU., VAN DER SLUYS-VEER, JEGER, *Helv. 26* [1943], 284; BISCHOFF, JEGER, RU., *Helv. 32* [1949], 1917; vgl. a. die Angaben zur Konstitution des Hedera-genins (S. 305) und der Oleanolsäure (S. 198). Zur Identität von Githagenin mit Gypsogenin vgl. KON, SOPER, *Soc. 1940*, 617, 618.



#### Bildung und Darstellung; physikalische Eigenschaften.

**B. und Darst.** Aus den Saponinen der weißen oder levantinischen Seifenwurzel (*Radix Saponariae alba*)<sup>1)</sup> und der ägyptischen Seifenwurzel<sup>2)</sup> durch längeres Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad und weitere Hydrolyse des entstandenen Prosapogenins mit 2%iger Schwefelsäure bei 120–140° im Rohr (ROSENTHALER, STRÖM, *Ar. 250* [1912], 294; vgl. ZIMMERMANN, Dissert. [Straßburg 1909], S. 36), durch Behandlung mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAN DER HAAR, *R. 46*, 88, 90), durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf 145° im Autoklaven (KARRER, Mitarb., *Helv. 7*, 784; RUZICKA, VAN VEEN, *R. 48*, 1021) und durch Erhitzen mit 85%iger Phosphorsäure auf 150–160° im Autoklaven (TAGGART, RICHTER, *Bio. Z. 291* [1937], 351); ältere Angaben vgl. z. B. BOLLEY, *A. 90* [1854], 211; 91 [1854], 117; ROCHLEDER, *Sber. Akad. Wien* [II] 45 [1862], 7; 56 [1867], 97. Aus dem Saponin der roten Seifenwurzel (*Radix Saponariae rubra*, von *Saponaria officinalis* L.) durch mehrstündiges Kochen mit ca. 12%iger Salzsäure (KON, SOPER, *Soc. 1940*, 619). Aus dem Saponin der Kornrade (*Lychnis Githago* Scop., *Agrostemma Githago* L.) durch Kochen mit 5–10%iger Schwefelsäure und weitere Hydrolyse des erhaltenen Prosapogenins („Githagin“) mit 3%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 140–150° (WEDEKIND, KRECKE, *H. 155*, 130; WE., SCHICKE, *H. 182*, 76; vgl. KON, SOPER, *Soc. 1940*, 618). Der Saponin-Gehalt der Kornradesamen unterliegt starken Schwankungen (W., SCH., *H. 190*, 7 Anm.). Über Bildung bei der Sublimation von Kornrade-Saponin unter vermindertem Druck vgl. NIETHAMMER, *Bio. Z. 233* [1931], 220; R. FISCHER, *Ar. 1937*, 523. Zur Reinigung löst man in Äther, schüttelt mit Sodälösung, säuert den sodaalkalischen Auszug an, krystallisiert aus Alkohol um und sublimiert im Hochvakuum (RUZICKA, GIACOMELLO, GROB, *Helv. 21* [1938], 85).

Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). Durch Umkrystallisieren gereinigte Präparate aus Gypsophila-Saponin sind nicht völlig einheitlich (RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv. 20*, 300). Im Hochvakuum sublimiertes Gypsogenin schmilzt bei 272–275° (korr.) (RU., GL., GROB, *Helv. 21*, 86), bei 269–270° (KON, SOPER, *Soc. 1940*, 619); für umkrystallisierte Präparate wird z. B. angegeben: Sintert bei 260°; F: 267–268° (ROSENTHALER, STRÖM, *Ar. 250* [1912], 295); F: ca. 273° (KARRER, Mitarb., *Helv. 7*, 785), 274° (korr.) (VAN DER HAAR, *R. 46*, 90), 280–285° bei raschem Erhitzen (TAGGART, RICHTER, *Bio. Z. 291*, 351), 297° (Zers.) (WEDEKIND, SCHICKE, *H. 182*, 77).  $[\alpha]_D^{25}$ : +90,9° (Alkohol; c = 0,9) (Ro., St., *Ar. 250*, 295), +77,3° (Alkohol; c = 3) (WE., KRECKE, *H. 155*, 132). Löslich in 60 Tln. kaltem und 25 Tln. siedendem 96%igem Alkohol; sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Methanol und Aceton, leicht in Eisessig, Essigester und siedendem Äther, etwas löslich in Chloroform und Benzol (Ro., St.); schwer löslich in wäßr. Alkohol und verd. Essigsäure (WE., KR.; WE., SCH.).

#### Chemisches Verhalten.

Gypsogenin zersetzt sich beim Erhitzen im Hochvakuum oberhalb 260° (WEDEKIND, SCHICKE, *H. 182*, 77); beim Erhitzen auf 290° in Kohlendioxid-Atmosphäre entstehen hochsiedende, zähflüssige Öle (RUZICKA, VAN VEEN, *R. 48*, 1021). Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Selen auf 330–360° 1.2.7-Trimethyl-naphthalin und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, dessen orangegelbes Pikrat bei 138° schmilzt (RU., VAN V.). Bei der Oxydation von Gypsogenin mit Chromschwefelsäure in Eisessig erhält man je nach den Bedingungen Hedragonsäure (S. 513) (RU., GIACOMELLO, *Helv. 20* [1937], 307) oder die Lactonsäure  $C_{28}H_{42}O_8$  der Formel I („Githaginsäure“; Syst. Nr. 2621) (W., SCH., *H. 182*, 79; vgl. KON, SOPER, *Soc. 1940*, 618; KARRER, Mitarb., *Helv. 7*, 787; KA., LIER, *Helv. 9*, 30). Gypsogenin gibt beim Kochen

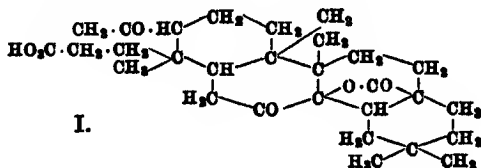
<sup>1)</sup> Stammpflanzen sind *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* Guss. (FLÜCKIGER, *Ar. 228* [1890], 192; vgl. a. C. WERMER, *Die Pflanzenstoffe*, 2. Aufl. [Jena 1929], S. 302).

<sup>2)</sup> Stammpflanze *Gypsophila Struthium* L. (WERMER, *Pflanzenstoffe*, 2. Aufl., S. 303).

Syst. Nr. 1415]

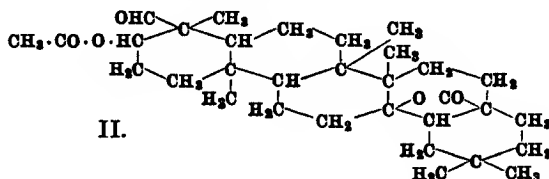
mit 4 Tln. Kaliumpermanganat in Aceton „Githagosäure“ (S. 698) und ölige Produkte (W., SCH., H. 190, 8).

Gypsogenin liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol + wenig Essigsäure Hederagenin (S. 305) (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786; RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20, 301, 308). Reduktion zu einem Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und rotem Phosphor auf 150—160°:



TAGGART, RICHTER, *Bio. Z.* 291, 352. Über Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Zinkstaubdestillation vgl. VAN DER HAAR, *Ar.* 251 [1913], 219; über Kohlendioxyd-Abspaltung bei der Zinkstaubdestillation vgl. v. D. H., *R.* 48, 1173.

Gypsogenin spaltet beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 100—240° unter Durchleiten von Kohlendioxyd 1 Mol Kohlenoxyd ab; geringere Kohlenoxyd-Abspaltung erfolgt auch beim Aufbewahren oder Erwärmen mit 96%iger Schwefelsäure (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 788). Beim Verschmelzen mit starker Kalilauge bei 160—170° bildet sich Gypsogeninsäure (S. 364) (WEDERKIND, SCHICKE, *H.* 190, 10; vgl. KON, SOPER, *Soc.* 1940, 618).



Gibt beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure oder mit Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure Isoacetyl-gypsogeninlacton (Formel II; Syst. Nr. 2533)<sup>1)</sup> (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 788; RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 299); dieses bildet sich auch bei 2-tägigem Aufbewahren mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig (KON, SOPER, *Soc.* 1940, 619). Gypsogenin gibt beim Aufbewahren mit Acetanhydrid und Pyridin Acetyl-gypsogenin (S. 698) (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786). Bei der Acetylierung durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder Kaliumacetat erhielten WEDERKIND, SCHICKE (*H.* 190, 6) außer Acetyl-gypsogenin noch geringe Mengen einer bei 328° schmelzenden Verbindung, die von WEDERKIND, SCHICKE als Acetyl-gypsogeninsäure (Acetyl-githagonolsäure, S. 364), von KON, SOPER (*Soc.* 1940, 618) als Isoacetyl-gypsogeninlacton angesehen wird; RUZICKA, GIACOMELLO (*Helv.* 19 [1936], 1138; 20 [1937], 303) erhielten Acetyl-gypsogenin, wenig Acetyl-gypsogeninlacton<sup>1)</sup> und amorphe Produkte. Gypsogenin liefert mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol ein nicht näher beschriebenes Phenylhydrazon (TAGGART, RICHTER, *Bio. Z.* 291, 352).

Analytisches; Salze.

Gypsogenin gibt mit konz. Schwefelsäure eine Orangefärbung, die allmählich in Kirschrot übergeht, mit heißer konzentrierter Salpetersäure eine gelbe Färbung (ROSENTHALER, STRÖM, *Ar.* 250 [1912], 295). Eine Lösung von ca. 10 mg Gypsogenin in 1 cm<sup>3</sup> Chloroform gibt mit einigen Tropfen Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure erst eine rotviolette, dann eine bräunliche Färbung (RUZICKA, GOLDBERG, WIEZ, *Helv.* 18, 67). Eine Lösung von 1 mg Gypsogenin in 0,5 cm<sup>3</sup> Chloroform gibt mit 16 Tropfen einer Mischung aus 20 cm<sup>3</sup> Antimonpentachlorid und 80 cm<sup>3</sup> Chloroform eine rotbraune Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform in ein mattes Blau übergeht (VAN DER HAAR, *R.* 46, 798). Gypsogenin gibt mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung (RUZICKA, GIACOMELLO, GROB, *Helv.* 21, 85 Anm. 3). — Natriumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (ROSENTHALER, STRÖM, *Ar.* 250 [1912], 294).

<sup>1)</sup> Acetyl-gypsogeninlacton C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (F: 262° [korrt.]; [α]<sub>D</sub>: +65° in Chloroform) wird im Ergänzungswerk III abgehandelt. Worauf die Verschiedenheit von Acetyl-gypsogeninlacton und Isoacetyl-gypsogeninlacton beruht, ist unbekannt (RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 20 [1937], 300).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Gypsogenin.

„Githagosäure“  $C_{28}H_{44}O_5$  (?). B. Neben öligen Produkten bei der Oxydation von Gypsogenin mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190, 8). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 359°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +91,6° (absol. Alkohol; p = 3). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther, verd. Alkohol und verd. Essigsäure. — Gibt bei der Destillation mit Acetanhydrid geringe Mengen einer nicht näher untersuchten Verbindung vom Schmelzpunkt 276° (W., SCH., *H.* 190, 9). Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig: W., SCH., *H.* 190, 14.

„Githagosäure-dimethylester“  $C_{30}H_{46}O_5$  (?). B. Aus Githagosäure und Diazomethan in Äther (WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190, 3, 9). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 247°.  $[\alpha]_D$ : +77° (Alkohol).

Gypsogenin-acetat, Acetyl-gypsogenin  $C_{22}H_{38}O_5 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{34}(CHO) \cdot CO_2H$ . B. Beim Aufbewahren von Gypsogenin mit Acetanhydrid in Pyridin (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786). Neben geringen Mengen anderer Produkte beim Kochen von Gypsogenin mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder Kaliumacetat (WEDEKIND, KRECKE, *H.* 155, 132; W., SCHICKE, *H.* 182, 78; RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 19 [1936], 1138; 20 [1937], 303; vgl. a. ROSENTHALER, STRÖM, *Ar.* 250 [1912], 296). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Tafeln (aus Methanol). F: 192—194° (KA., Mitarb.), 187—188° (W., KR., *H.* 155, 132; W., SCH., *H.* 182, 78), 176—177° (korr.) (RU., GIA.), 164—165° (RO., ST.). — Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig: WEDEKIND, SCHICKE, *H.* 190 [1930], 12. — Gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung (RU., GIA., *Helv.* 19, 1138).

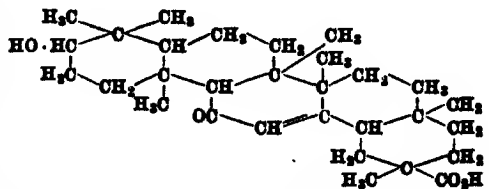
Gypsogenin-oxim  $C_{29}H_{47}O_4N = HO \cdot C_{28}H_{43}(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Gypsogenin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 786; WEDEKIND, KRECKE, *H.* 155, 133). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 264—265° (Zers.) (KA., Mitarb.), 255—257° (Zers.) (W., KR.). — Über Abspaltung von Kohlenoxyd beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure vgl. KARRER, LIER, *Helv.* 9, 29.

Gypsogenin-semicarbazon  $C_{21}H_{35}O_4N_2 = HO \cdot C_{20}H_{31}(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus Gypsogenin, Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in siedendem wäßrigem Alkohol (KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 785; WEDEKIND, KRECKE, *H.* 155, 134; vgl. ROSENTHALER, STRÖM, *Ar.* 250 [1912], 297). — Blättchen (aus Alkohol). F: 290—292° (Zers.) (W., KR.; W., SCHICKE, *H.* 182, 79), 270—272° bei nicht zu langsamem Erhitzen (KA., Mitarb.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 180° im Rohr Oleanolsäure (TAGGART, RICHTER, *Bio. Z.* 291 [1937], 352; vgl. RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 19 [1936], 1137, 1139).

Acetyl-gypsogenin-semicarbazon  $C_{23}H_{37}O_5N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{33}(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus Acetyl-gypsogenin, Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol (RUZICKA, GIACOMELLO, *Helv.* 19 [1936], 1139). — Krystalle. Schmilzt zwischen 140° und 160°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 274° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° Oleanolsäure (S. 198).

Gypsogenin-methylester  $C_{21}H_{35}O_4 = HO \cdot C_{20}H_{31}(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Gypsogenins und Methyljodid in siedendem Methanol (ROSENTHALER, STRÖM, *Ar.* 250 [1912], 296; KARRER, Mitarb., *Helv.* 7, 785; RUZICKA, VAN VEEN, *R.* 48, 1022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (RO., ST.; RU., VAN V.); schäumt bei ca. 140° stark auf und schmilzt bei 192° (K., Mitarb.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (RO., ST.). — Gibt beim Erhitzen mit Selen auf 300—320° 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (RU., VAN V.). Zersetzt sich nicht unterhalb 400°; beim Erhitzen auf 400—450° in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht ein neutrales Öl der Zusammensetzung  $(C_{16}H_{22}O)_x$ , das bei der Dehydrierung mit Selen ebenfalls 1.2.7-Trimethyl-naphthalin liefert (RU., VAN V.).

3. **Glycyrrhetinsäure**  $C_{30}H_{48}O_6$ , s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Rhetinsäure: F. BERGMANN, *Bio. Z.* 267 [1933], 298. — Zur Zusammensetzung vgl. VOSS, *Ang. Ch.* 49 [1936], 556; V., KLEIN, SAUER, *B.* 70 [1937], 122; RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19 [1936], 1402; RU., FURTER, L., *Helv.* 20 [1937], 312; E. BERGMANN, F. BERGMANN, *Helv.* 20, 208. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, JEGGER, *Helv.* 25 [1942], 775; RU., JE., WINTER, *Helv.* 26 [1943], 265; RU., VAN DER SLUYS-VEER, JE., *Helv.* 26 [1943], 284; RU., JE., INGOLD, *Helv.* 26, 2278; vgl. a. RU., LEUENBERGER, SCHELLENBERG, *Helv.* 20, 1271; RU., MARXER, *Helv.* 22 [1939], 195.



<sup>1</sup>) KON, SOFER (*Soc.* 1940, 618) erwägen die Möglichkeit, daß Githagosäure mit Gypsogeninsäure  $C_{28}H_{44}O_5$  (S. 364) identisch sein könnte.

B. Bei der Spaltung des in der Süßholzwurzel vorkommenden Glykosids Glycyrrhizinsäure (s. 4. Hauptabteilung, Kohlenhydrate) mit Hilfe von Mineralsäuren; man erhitzt das Kaliumsalz oder das handelsübliche Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure 5 Stdn. mit 3%iger Schwefelsäure zum Sieden (TSCHIRCH, CEDERBERG, *Ar.* 245 [1907], 104; RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19 [1936], 1404) oder mit 0,5—1%iger Schwefelsäure unter Druck auf 130—155° (P. KARBER, W. KARBER, CHAO, *Helv.* 4, 109; F. BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 304; E. BERGMANN, F. BERGMANN, *Helv.* 20, 208; VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 129) oder man erwärmt 15 Min. mit konz. Salzsäure auf 50° (RUZICKA, FURTER, LEUENBERGER, *Helv.* 20, 320; vgl. TREIBS, *Ang. Ch.* 49, 557). Zur Isolierung aus den sauren Hydrolysaten vgl. a. RUZICKA, VAN VEEN, *H.* 184, 76. Ältere Angaben über Spaltung von Glycyrrhizinsäure: GORUP-BESANZ, *A.* 118 [1861], 241; WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 9 [1876], 1159; HABERMANN, *A.* 197 [1879], 108; *Sber. Akad. Wien* [II] 80 [1879/80], 739; *J.* 1880, 1029.

Glycyrrhetinsäure existiert in zwei Modifikationen, die sich durch Umkrystallisieren aus Methanol ineinander überführen lassen (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1403, 1406; RU., FURTER, LEU., *Helv.* 20, 313, 321; vgl. VOSS, *Ang. Ch.* 49, 556; TREIBS, *Ang. Ch.* 49, 557; VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 123). Angaben über Bildung verschiedener Acetyl-derivate und Methyl-ester aus den beiden Modifikationen (VOSS, KLEIN, S.; VOSS, BUTTER, *B.* 70, 1212) sind strittig (vgl. RUZICKA, FURTER, LEUENBERGER, *Helv.* 20, 313).

a) Höhererschmelzende Form („ $\beta$ -Glycyrrhetinsäure“). Nadeln (aus Eisessig + Äther + viel Ligroin, aus wäßr. Alkohol und aus Methanol bei rascher Krystallisation). Monoklin (BERNAL, *Helv.* 20, 208). Röntgenographische Untersuchung: BERNAL; GIACOMELLO, *G.* 68 [1938], 369. F: 300—304° (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1405), 303° (F. BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 305), 298—300° (korr.) (RU., FURTER, LEU., *Helv.* 20, 321), 297—298° (P. KARBER, W. KARBER, CHAO, *Helv.* 4, 110), 296° (VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 131).  $[\alpha]_D^{20}$ : +161° (Chloroform; c = 0,2) (RU., L., *Helv.* 19, 1405);  $[\alpha]_D^{25}$ : +145,5° (Dioxan; c = 0,2) (BE., *Bio. Z.* 267, 305);  $[\alpha]_D^{25}$ : +86° (Alkohol; p = 0,5) (V., K., S., *B.* 70, 131). Sehr leicht löslich in Dioxan, Pyridin, Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petrol-äther (BE.).

b) Niedrigerschmelzende Form („ $\alpha$ -Glycyrrhetinsäure“). Blättchen (aus wäßr. Alkohol oder aus Methanol bei rascher Krystallisation), Nadeln (aus Äther + wenig Methanol). F: 287—293° (korr.) (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1405), 287—292° (korr.) (KARIYONE, NONAKA, *C.* 1937 II, 413), 283° (VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 129).  $[\alpha]_D^{20}$ : +163° (Chloroform; c = 1) (RU., L., *Helv.* 19, 1405);  $[\alpha]_D^{25}$ : +146,9° (Chloroform) (KA., N.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +140° (Alkohol; p = 1) (V., K., S., *B.* 70, 129). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (V., K., S.).

Glycyrrhetinsäure gibt bei der trockenen Destillation bei 380—400° einen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (Kp<sub>2</sub>: 95—100°), der bei der Dehydrierung mit Selen in 1.2.7-Trimethyl-naphthalin übergeht (KURONO, *J. pharm. Soc. Japan* 58 [1938], 220; *C.* 1939 I, 2436; vgl. a. P. KARBER, W. KARBER, CHAO, *Helv.* 4, 107). Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Selen auf 330—360° 1.2.7-Trimethyl-naphthalin, 2.7-Dimethyl-naphthalin und ein bei 306° (korr.) schmelzendes Polymethylpicen (RUZICKA, FURTER, LEUENBERGER, *Helv.* 20, 320; vgl. a. RU., VAN VEEN, *H.* 184, 76; KARIYONE, NONAKA, *C.* 1937 II, 413; E. BERGMANN, F. BERGMANN, *Helv.* 20, 208). Verhalten bei der Zinkstaubdestillation: TSCHIRCH, GAUHMANN, *Ar.* 246 [1908], 556; 247 [1909], 121; P. KARBER, W. KARBER, CHAO, *Helv.* 4, 107. — Glycyrrhetinsäure wirkt hämolytisch (KOBERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 25, 175; *C.* 1915 II, 348).

Gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1405; F. BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 305). Gibt unter den S. 697 bei Gypsogenin angegebenen Bedingungen mit Antimonpentachlorid und Chloroform eine dunkel violettrote Färbung, die bei weiterem Zusatz von Chloroform in Violett übergeht (VAN DER HAAR, *R.* 46, 798).

Natriumsalz  $NaC_{25}H_{43}O_6$ . Krystalle. F: 303—304°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +130° (Alkohol; p = 1) (VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 130). In Wasser schwerer löslich als das Kaliumsalz (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1405). — Kaliumsalz  $KC_{25}H_{43}O_6$ . Krystalle. F: 293°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +92,4° (Alkohol; p = 1,5) (V., K., S.). Leicht löslich in Wasser (R., L.). — Das Calciumsalz und das Bariumsalz sind unlöslich in Wasser (R., L.).

Desoxyglycyrrhetin s. bei Glycyrrhizinsäure (4. Hauptabteilung, Kohlenhydrate).

Acetyl-glycyrrhetinsäure  $C_{25}H_{43}O_6 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{23}H_{41}O \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycyrrhetinsäure bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 306; VOSS, KLEIN, SAUER, *B.* 70, 130; vgl. a. TSCHIRCH, CEDERBERG, *Ar.* 245 [1906], 105; P. KARBER, W. KARBER, CHAO, *Helv.* 4, 110) oder bei 3-stdg. Kochen mit Acetanhydrid allein (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1404). — Krystalle (aus Alkohol oder Dioxan), Blättchen (aus Chloroform + Methanol). F: 319—321° (KARIYONE, NONAKA, *C.* 1937 II, 413), 317—318° (korr.) (B.), 309—313° (korr.) (R., L.), 308° (V., K., S.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +145° (Chloroform; c = 0,8) (R., L.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +144,6° (Chloroform; c = 0,2) (B.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +122° (Alkohol; p = 0,6) (V., K., S.). —

Wird bei der Sublimation bei 270° und 0,1 mm Druck teilweise zersetzt (R., FURTER, L., *Helv.* 20, 321). — Gibt mit Tetrannitromethan keine Gelbfärbung (R., L.).

Ein von VOSS, KLEIN, SAUER (B. 70, 132) durch Acetylierung von höherschmelzender Glycyrrhetinsäure erhaltenes Präparat („Acetyl- $\beta$ -glycyrrhetinsäure“; F: 291°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +109° in Alkohol) konnten RUZICKA, FURTER, LEUENBERGER (*Helv.* 20, 314) nicht wieder isolieren.

**Glycyrrhetinsäure-methylester**  $C_{31}H_{48}O_4 = HO \cdot C_{29}H_{44}O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form („ $\beta$ -Glycyrrhetinsäuremethylester“). B. Aus Glycyrrhetinsäure und Diazomethan in Äther (P. KARRER, W. KARRER, CHAO, *Helv.* 4, 111) oder in Methanol + Äther (BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 306); wird hierbei sowohl aus höherschmelzender als auch aus niedrigerschmelzender Glycyrrhetinsäure erhalten (RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1406). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Glycyrrhetinsäure in siedender methylalkoholischer Kalilauge (KARIYONE, NONAKA, C. 1937 II, 413). Beim Kochen von höherschmelzender Glycyrrhetinsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (VOSS, KLEIN, SAUER, B. 70, 132). Aus dem Kaliumsalz der Glycyrrhizinsäure bei 15-städg. Kochen mit Methanol und wenig Salzsäure (R., FURTER, L., *Helv.* 20, 321; vgl. V., BUTTER, B. 70, 1216). — Prismen oder Nadeln (aus Methanol, Alkohol oder Chloroform + Methanol). F: 253° bis 255° (V., B., B. 70, 1216), 255° (BE., *Bio. Z.* 267, 306), 256° (korr.) (R., F., L., *Helv.* 20, 321), 259° (korr.) (R., L., *Helv.* 19, 1406), 259–260° (K., N.). Mikroskopische Beobachtung des Schmelzvorgangs: VOSS, BUTTER, B. 70, 1218. Sublimiert unter 0,2 mm Druck bei 255° (V., B.), unter 0,03 mm Druck bei 210° (R., F., L., *Helv.* 20, 321).  $[\alpha]_D^{25}$ : +159,1° (Alkohol; p = 0,7), +152,0° (Chloroform; p = 0,7) (V., B.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +156° (Chloroform; c = 1,7) (R., F., L.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +157,5° (Chloroform) (K., N.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +165,3° (Dioxan; c = 0,1);  $[\alpha]_D^{25}$ : +166,7° (Essigester; c = 0,1) (BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 306). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Dioxan und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (BE.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (BE.). Gibt mit Tetrannitromethan keine Färbung (BE.; RU., L., *Helv.* 19, 1406). — Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 307; KUBONO, C. 1939 I, 2436) oder beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 300° (BE.) in den entsprechenden Oxocarbonsäuremethylester  $C_{31}H_{48}O_4$ <sup>1)</sup> über. Nimmt in Gegenwart von Palladium in Eisessig nur sehr wenig Wasserstoff auf (BE.). Einw. von Brom in Chloroform: BE., *Bio. Z.* 267, 308. Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (BE., *Bio. Z.* 267, 306).

b) Niedrigerschmelzende Form („ $\alpha$ -Glycyrrhetinsäuremethylester“). B. Beim Erwärmen von niedrigerschmelzender Glycyrrhetinsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (VOSS, KLEIN, SAUER, B. 70, 130; vgl. indessen RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1406). Aus Glycyrrhizinsäure oder deren Ammoniumsalz oder Kaliumsalz durch Behandlung mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (V., K., S., B. 70, 131; V., PFIRSCHKE, B. 70, 135; V., BUTTER, B. 70, 1216; vgl. a. R., FURTER, L., *Helv.* 20, 321). — Nadeln (aus Methanol). F: 224,6–227° (korr.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +132,5° (Alkohol; p = 0,7), +124,6° (Chloroform; p = 0,7) (V., B., B. 70, 1218). Im Vakuum sublimierbar (V., B.). Leicht löslich in Eisessig, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser und Petroläther (V., K., S., B. 70, 131).

**Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester**  $C_{33}H_{50}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{29}H_{44}O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Acetyl-glycyrrhetinsäure und Diazomethan (BERGMANN, *Bio. Z.* 267, 306; RUZICKA, LEUENBERGER, *Helv.* 19, 1406). Bei mehrstündigem Kochen von Glycyrrhetinsäure-methylester mit Acetanhydrid (R., FURTER, L., *Helv.* 20, 321). — Blättchen (aus Isopropylalkohol, Benzin oder Chloroform + Methanol). F: 299–300° (B.), 300–301° (korr.) (R., F., L.), 300–303° (KARIYONE, NONAKA, C. 1937 II, 413).  $[\alpha]_D^{25}$ : +147,6° (Benzol; c = 0,06) (B.), +145° (Chloroform; c = 0,6) (R., F., L.).

**Glycyrrhetinsäure-äthylester**  $C_{33}H_{50}O_4 = HO \cdot C_{29}H_{44}O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycyrrhetinsäure durch Einw. von Diazotäthan in Äther (P. KARRER, W. KARRER, CHAO, *Helv.* 4, 111) oder durch Behandlung mit Äthyljodid und Silberoxyd in siedendem Aceton (KARIYONE, NONAKA, C. 1937 II, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246–248° (K., K., CH.), 251–253° (K., N.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +151,7° (Chloroform) (K., N.).

Durch Einw. von 3%iger alkoholischer Salzsäure auf niedrigerschmelzende Glycyrrhetinsäure oder auf das Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure erhaltene Präparate („ $\alpha$ -Glycyrrhetinsäure-äthylester“) zeigten F: 104°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +116° (Alkohol; p = 1,5) (VOSS, KLEIN, SAUER, B. 70, 130, 131).

**Glycyrrhetinsäure-propylester**  $C_{33}H_{52}O_4 = HO \cdot C_{29}H_{44}O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Aceton). F: 203° (KARIYONE, NONAKA, C. 1937 II, 413).

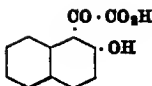
**Glycyrrhetinsäure-butylester**  $C_{35}H_{58}O_4 = HO \cdot C_{29}H_{44}O \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Körner (aus Alkohol). F: 191° (KARIYONE, NONAKA, C. 1937 II, 413).

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wird im Ergänzungswerk III abgehandelt.



g) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{22-16}O_4$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_8O_4$ .

1. [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure, [2-Oxy-naphthoyl-(1)]-ameisensäure  $C_{12}H_8O_4$ , s. nebenstehende Formel. — Bariumsals(?) B. Beim Kochen des zugehörigen Lactons (4.5-Benzo-cumarandion, Syst. Nr. 2482) mit verd. Ammoniak und Fälln mit Bariumchlorid (PASSERINI, R. A. L. [5] 32 II, 166; G. 54, 189). Fast farblose Schuppen (aus Wasser).



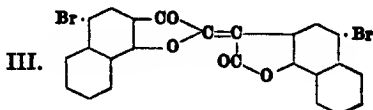
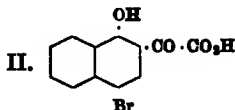
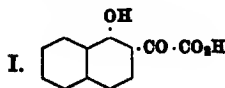
[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure  $C_{14}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von 2-Äthoxy-1-cinnamoyl-naphthalin mit Permanganat in Pyridin unter Kühlung (DILTHEY, LIPPS, B. 56, 2444; vgl. FRIES, SCHIMMEL-SCHMIDT, B. 58, 2835 Anm. 4). — Schwach grüngelbe Krystalle (aus Benzol oder Wasser). F: 162° bis 163° (Zers.).

Hydrazon des [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-hydrazids  $C_{12}H_{12}O_2N_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(N:NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus 4.5-Benzo-cumarandion und überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (GIUA, RACIUI, Atti Accad. Torino 64, 333; C. 1930 I, 224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 195—196° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 2-Oxo-3-acetylhydrazono-4.5-benzo-cumaran.

[2-Carboxymethylmercapto-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure  $C_{14}H_{10}O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Chloressigsäure auf 4.5-Benzo-thionaphthenchinon in sodaalkalischer Lösung bei 80° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 439 290; *Frdl.* 15, 616). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid bei 50—55° Kohlenoxyd ab unter Übergang in 2-Carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(1), die bei nachfolgendem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in 3-Acetoxy-4.5-benzo-thionaphthen umgewandelt wird.

2. [1-Oxy-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure, [1-Oxy-naphthoyl-(2)]-ameisensäure  $C_{12}H_8O_4$ , Formel I. B. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 6.7-Benzo-cumarandion-anil-(2) (FRIES, A. 442, 282). Bei kurzem Kochen von 3-Phenylimino-2.2-dianilino-6.7-benzo-cumaran mit konz. Salzsäure (PASSERINI, G. 55, 558). — Gelbe Krystalle (aus Benzin) oder Blättchen (aus Wasser). F: 151° (Zers.) (F.), 147—149° (Zers.) (P.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Wasser und Benzin (F.); ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol (P.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (P.). Gibt mit  $\alpha$ -Phenylendiamin in siedendem Eisessig 3-Oxo-2-[1-oxy-naphthyl-(2)]-3.4-dihydro-chinoxalin (Syst. Nr. 3635) (F.). —  $Ba(C_{12}H_8O_4)_2$ . Hellgelber Niederschlag (P.).

Äthylester  $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei kurzem Kochen von 3-Phenylimino-2.2-dianilino-6.7-benzo-cumaran mit alkoh. Salzsäure (PASSERINI, G. 55, 558). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 69—70°.



[4-Brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure, [4-Brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-ameisensäure  $C_{12}H_7O_4Br$ , Formel II. B. Durch Kochen von 5-Brom-6.7-benzo-cumarandion-oxim-(2) mit Eisessig und konz. Salzsäure (FRIES, FRELLSTEDT, B. 54, 723). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 5-Brom-6.7-benzo-cumarandion-anil-(2) (FRIES, A. 442, 284) oder auf 5-Brom-6.7-benzo-cumarandion-[4-dimethylamino-anil]-(2) (FR., FR.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 168° (Fr., Fr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, mäßig in Benzol, schwer in Benzin (Fr., Fr.). — Kondensiert sich mit 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig zu [5-Brom-6.7-benzo-cumaran-(2)]-[5-brom-6.7-benzo-cumaran-(3)]-indigo (Formel III; Syst. Nr. 2775) (FR., FR., B. 54, 724).

[1-Carboxymethylmercapto-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure  $C_{14}H_{10}O_5S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Chloressigsäure auf 6.7-Benzo-thionaphthenchinon in sodaalkalischer Lösung bei 80° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 439 290; *Frdl.* 15, 616). — Nadeln (aus Wasser). F: 171—172°. — Liefert beim Eintragen in 90—94%ige Schwefelsäure bei 20—30° 1-Carboxymethylmercapto-naphthoesäure-(2).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{18}O_4$ .

$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[4-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure,  $\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionensäure  $C_{14}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol-methyläther, Bernsteinäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farb., D.R.P. 376635; C. 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 285). — F: 174°.

[OSTERTAG]

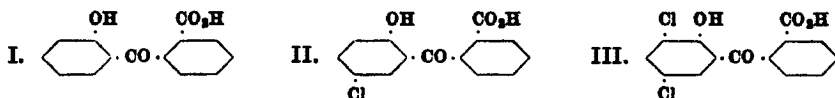
h) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_4$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_4$ .

1. 2'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Saltcoyl-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel I (E I 470). B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von diazotierter 2'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) mit verd. Schwefelsäure auf 80° (SIEGLITZ, B. 57, 317). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe; beim Erhitzen der Lösung auf 140° entsteht 1-Oxy-anthrachinon.

2'-Methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei gelindem Erwärmen von 2'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge (SIEGLITZ, B. 57, 317). — Kristalle (aus Toluol). F: 144—145°. Löst sich in Natronlauge mit blaßgelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2'-Äthoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Äthoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2,2'-Bis-[2-äthoxy-benzoyl]-benzil (E II 8, 575) mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge in Pyridin auf dem Wasserbad (BRAND, KREY, J. pr. [2] 110, 21). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 161—163°. Ziemlich leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, schwer in heißem Wasser.

5'-Chlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[5-Chlor-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_9O_4Cl$ , Formel II (E I 470). B. In ca. 70%iger Ausbeute beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid (vgl. E I 470) in Tetrachloräthan auf 100° bis 120° (ULLMANN, CONZETTI, B. 58, 830). Beim Erwärmen von 4-Chlor-anisol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 70—75° (HAYASHI, J. pr. [2] 128, 312). — Fast farblose Blättchen (aus Toluol). F: 202° (U., C.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (U., C.).



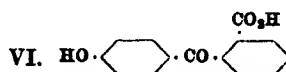
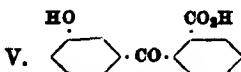
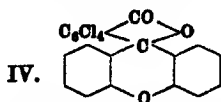
3'.5'-Dichlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.5-Dichlor-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_8O_4Cl_2$ , Formel III (E I 470). Zur Bildung aus 2,4-Dichlor-phenol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid vgl. ULLMANN, CONZETTI, B. 58, 832. — Blättchen (aus Toluol). F: 204° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol.

3.4.5.6-Tetrachlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_6O_4Cl_4 = HO \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$  (E I 470). Zur Bildung aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Phenol (E I 470) vgl. ORNDORFF, PARSONS, Am. Soc. 48, 283. — Gibt mit Phenol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 95—100° 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-bis-[2-oxy-phenyl]-phthalid und geringere Mengen 3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-fluoran (Formel IV) (O., P., Am. Soc. 48, 285). Liefert mit Resorcin in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Tetrachloräthan bei 120—125° 3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-3-oxy-fluoran; reagiert analog mit Pyrogallol unter Bildung von 3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-3.4-dioxy-fluoran (O., JOHNSON, Am. Soc. 48, 2224, 2227). Beim Erhitzen mit Resorcin auf 130—220° mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels entsteht hauptsächlich 3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-fluorescein (O., J., Am. Soc. 48, 2223). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[2-acetoxy-phenyl]-phthalid (O., P., Am. Soc. 48, 283).

2. 3'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel V.

2'.4'.5'.6'-Tetrachlor-3'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_6O_4Cl_4 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (E II 7, 833) durch Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure bis zur Lösung (FRIES, AUFFENBERG, B. 58, 27), durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Eisessig (F., HAETMANN, B. 54, 200) oder durch Chlorierung bei Gegenwart von

Natriumacetat in Eisessig und Reduktion des erhaltenen Lactons des 2.3.4.4.6.6-Hexachlor-1-[2-carboxy-benzoyl]-cyclohexen-(2)-ol-(1)-ons-(5) (Syst. Nr. 2496) mit Zinn(II)-chlorid und Eisessig (F., H., B. 54, 198). — Krystalle (aus Eisessig). F: 277—278° (F., Av.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Benzin. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Eisessig das oben genannte Lacton (F., H.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Gasentwicklung erhält man 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol und Phthalsäure (F., Av.). — Natriumsalz. Gelblich. Leicht löslich in Wasser, wenig in Natronlauge (F., Av., B. 53, 27).



2'.4'.5'.6'-Tetrachlor-3'-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{12}H_8O_4Cl_4 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus Eisessig). F: 213° (FRIES, AUFFENBERG, B. 53, 27). Löslich in Sodälösung.

3. 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{10}O_4$ . Formel VI (H 970; E I 471). Liegt in freiem Zustand wahrscheinlich als 3-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid  $C_6H_4 \cdot \left( \begin{array}{c} C(C_6H_4 \cdot OH)(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} \right) \cdot O$  vor (ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.*

44, 1519). — B. Beim Kochen von 2-[4-Fluor-benzoyl]-benzoesäure mit 50%iger Natronlauge (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1648). — Tafeln (aus Wasser). F: 213° (unkorr.; Zers.) (O., K., *Am. Soc.* 44, 1518). Löslichkeit bei 21° in Wasser: 0,0632, in 95%igem Alkohol: 36,00, in Methanol: 11,58, in Benzol: 0,0121 g in 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel (O., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (O., K.). — Liefert beim Chlorieren in siedendem Eisessig 3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (THIEL, MÜLLER, B. 55, 1317); reagiert analog mit Brom in Eisessig (TR., M.; O., K., *Am. Soc.* 44, 1524). Färbt sich beim Überleiten von Ammoniak unter Aufnahme von 2,5 Mol Ammoniak gelb und gibt beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure 1,5 Mol Ammoniak wieder ab (O., K.). Beim Erhitzen mit Methyl-[2-oxy-phenyl]-sulfid in Gegenwart von wenig Zinkchlorid auf 180° erhält man 3'-Methylmercapto-phenolphthalein (HOLT, REID, *Am. Soc.* 46, 2336). Beim Behandeln mit Resorcin-dimethyläther und konz. Schwefelsäure in Äther entsteht 3-[4-Oxy-phenyl]-3-[2,4-dimethoxy-phenyl]-phthalid (LUND, *Soc.* 1928, 1575). Beim Verschmelzen mit 4-Amino-phenol bildet sich ein rotes, in Alkalien leicht lösliches Produkt (O., YANG, *Am. Soc.* 45, 1932). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 160° 3-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-phthalazon-(4) (O., K., *Am. Soc.* 44, 1524).

Salze: ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1519—1521. —  $NH_4C_{14}H_9O_4$ . Gelblich. —  $NaC_{14}H_9O_4 + C_6H_5 \cdot OH$ . Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Trocknen bei 110—120° unter Gelbfärbung alkoholfrei, nimmt dann an der Luft Wasser auf und wird dabei wieder farblos. In der Hitze sehr leicht löslich in Wasser und 95%igem Alkohol, schwer in absol. Alkohol. —  $AgC_{14}H_9O_4$ . Hellgraue Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser unter Abscheidung von Silber zersetzt. —  $Ca(C_{14}H_9O_4)_2$ . Farblos. —  $Ca(C_{14}H_9O_4)_2 + 2H_2O$ . Gelbliche Nadeln. Sintert bei 252°; F: 262—263° (unkorr.; Zers.). In der Wärme leicht löslich in Wasser und 95%igem Alkohol. —  $Ba(C_{14}H_9O_4)_2 + 2H_2O$ . Grünlichgelbe Krystalle. Wahrscheinlich triklin (GILL). Sintert bei 245°; F: 259° (unkorr.; Zers.). In der Wärme sehr schwer löslich in 95%igem Alkohol, schwer in Wasser. —  $Zn(C_{14}H_9O_4)_2 + 7,5 H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). F: 80—81° (unkorr.). In der Wärme sehr leicht löslich in 95%igem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

4'-Methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Anisoyl-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 970). Liegt in freiem Zustand wahrscheinlich als 3-Oxy-3-[4-methoxy-phthalid]  $C_6H_4 \cdot \left( \begin{array}{c} C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} \right) \cdot O$  vor (ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1526). — Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und aus 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. O., K., *Am. Soc.* 44, 1525. — Tafeln (aus Wasser, Alkohol oder Eisessig). F: 144—145° (unkorr.) (O., K.). — Nimmt beim Überleiten von Ammoniak 1,5 Mol Ammoniak auf und gibt über konz. Schwefelsäure 0,5 Mol Ammoniak wieder ab (O., K.). Gibt bei der Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgenden Kondensation mit Glycerin in schwefelsaurer Lösung und Methylierung 6-Methoxy-benzanthron (Höchster Farb., D.R.P. 413738; *Frdl.* 15, 766). —  $NH_4C_{15}H_{11}O_4$ . Leicht löslich in Wasser und heißem 95%igem Alkohol (O., K., *Am. Soc.* 44, 1526). —  $NaC_{15}H_{11}O_4$ . In der Wärme löslich in 95%igem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (O., K.). —  $KC_{15}H_{11}O_4 + \frac{1}{2} C_6H_5 \cdot OH$ . Nadeln (aus verd. Alkohol).

Gibt den Krystallalkohol bei 125° noch nicht ab. F: 257° (unkorr.) (O., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem 95%igem Alkohol.

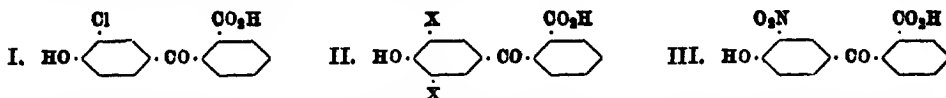
2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 970). Nadeln (aus Wasser). Triklin (GILL bei ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1523). — F: 149—150° (unkorr.) (O., K.). In der Wärme sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Wasser. — Aufnahme von Ammoniak: O., K.

2-Anisoyl-benzoesäure-methylester  $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 971). F: 80—81,5° (unkorr.) (ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1527). Sehr leicht löslich in heißem Methanol.

2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure-äthylester  $C_{17}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1522). — Nadeln (aus Wasser). F: 114—115° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Methanol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in heißem Wasser. — Wird durch 5%ige Natronlauge verseift. Nimmt beim Überleiten von Ammoniak 1 Mol Ammoniak auf und geht in eine grünlichgelbe amorphe Masse über.

3'-Chlor-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Chlor-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_9O_4Cl$ , Formel I. B. Beim Erwärmen von 2-Chlor-anisol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 70—75° (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 312). Beim Diazotieren von 3'-Amino-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und Kochen mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (THEIL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 538; C. 1927 II, 2671). Bei der Einw. von verd. Mineralsäuren auf 3'-Chlor-phenolphthalein-oxim (TH., MÜLLER, *B.* 55, 1318) oder auf 3'.3'-Dichlor-phenolphthalein-oxim (TH., D., *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 536; C. 1927 II, 2671). — Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). F: 221—222° (korr.) (TH., D.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser (TH., M.).

3'-Chlor-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Chlor-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3'-Chlor-4'-methoxy-2-methyl-benzophenon mit 1%iger Permanganat-Lösung (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 302). — Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180°.



3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_7O_4Cl_2$ , Formel II (X = Cl). B. Durch Chlorierung von 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) in siedendem Eisessig (THEIL, MÜLLER, *B.* 55, 1317). Aus 3'.5'-Dinitro-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure, Diazotieren und Kochen mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (TH., DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 540; C. 1927 II, 2671). Beim Erwärmen von 3'.5'.3''.5''-Tetrachlor-phenolphthalein mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (TH., M.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 254° (korr.) (TH., D., *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 536). — Das nicht näher beschriebene Oxim gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure Phthalsäure (TH., M., *B.* 55, 1318).

3'.5'-Dibrom-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_7O_4Br_2$ , Formel II (X = Br) (H 971). B. Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) in Eisessig in der Kälte (ORNDORFF, KELLEY, *Am. Soc.* 44, 1524) oder in Eisessig + Alkohol in der Siedehitze (THEIL, MÜLLER, *B.* 55, 1317). Durch Erwärmen von 3'.5'.3''.5''-Tribrom-phenolphthalein-oxim mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (TH., M.). — F: 250° (unkorr.) (O., K.). Leicht löslich in Methanol und Eisessig in der Wärme (O., K.).

3'-Nitro-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3-Nitro-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_9O_5N$ , Formel III. B. Aus 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (THEIL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 537; C. 1927 II, 2672). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 180—181° (korr.).

3'.5'-Dinitro-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_7O_6N_2$ , Formel II (X = NO<sub>2</sub>). B. Durch Nitrierung von 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure unter anfänglicher Kühlung (THEIL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 540; C. 1927 II, 2672). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 200° (korr.).

4'-Methylmercapto-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Methylmercapto-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Methylphenylsulfid, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 80° (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°.

4'-Methylsulfon-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Methylsulfon-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_5S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 4'-Methylmercapto-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Chromsäure in siedendem Eisessig (HAHN, REID, *Am. Soc.* 46, 1650). — Krystalle (aus Eisessig). F: 221°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{11}O_4$ .

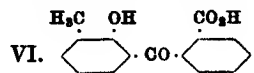
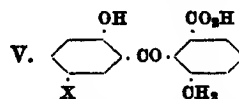
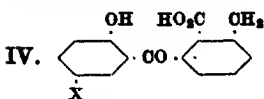
1. 2'-Oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-Methyl-6-[2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4$ , Formel IV (X = H).

5'-Chlor-2'-oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-Methyl-6-[5-chlor-2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ , Formel IV (X = Cl). Zur Konstitution vgl. HAYASHI, *Soc.* 1930, 1514; H., Mitarb., *Bl. chem. Soc. Japan* 11, 186; *C.* 1936 II, 1720. — B. Beim Behandeln von 5'-Chlor-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. u.) mit 98%iger Schwefelsäure bei 24° (H., *Soc.* 1927, 2518, 2521, 2523). — Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171° bis 171,5°. Zeigt Absorptionsbanden bei 339,0 und 286,0  $\mu$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, etwas löslich in Wasser. Schmelzpunkte von Gemischen mit 5'-Chlor-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2): H., *Soc.* 1927, 2524. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter, in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit 98%iger Schwefelsäure auf ca. 95° 8(oder5)-Chlor-5(oder8)-oxy-1-methyl-anthrachinon (E II 8, 399) und sehr geringe Mengen 5'-Chlor-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (H., *Soc.* 1927, 2522). —  $NaC_{15}H_{10}O_4Cl + 4H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (H., *Soc.* 1927, 2524). —  $Ba(C_{15}H_{10}O_4Cl)_2 + 2H_2O$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.).

5'-Brom-2'-oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-Methyl-6-[5-brom-2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4Br$ , Formel IV (X = Br). Zur Konstitution vgl. HAYASHI, *Soc.* 1930, 1514; H., Mitarb., *Bl. chem. Soc. Japan* 11, 186; *C.* 1936 II, 1720. — B. Neben 8(oder5)-Brom-5(oder8)-oxy-1-methyl-anthrachinon beim Erhitzen von 5'-Brom-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. u.) mit 98%iger Schwefelsäure auf 100° (H., *Soc.* 1927, 2525). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163,5—164° (H., *Soc.* 1927, 2525). Zeigt eine Absorptionsbande bei 334,5  $\mu$  (H., *Soc.* 1927, 2526). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und Wasser (H., *Soc.* 1927, 2525). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Alkalien mit gelber Farbe (H., *Soc.* 1927, 2526). — Liefert beim Erwärmen mit 98%iger Schwefelsäure auf 100° 8(oder5)-Brom-5(oder8)-oxy-1-methyl-anthrachinon (E II 8, 400) und sehr geringe Mengen 5'-Brom-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (H., *Soc.* 1927, 2526). —  $NaC_{15}H_{10}O_4Br + 4H_2O$ . Verwittert an der Luft (H., *Soc.* 1927, 2526). —  $KC_{15}H_{10}O_4Br + H_2O$  (H., *Soc.* 1927, 2526).

2. 2'-Oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Methyl-2-[2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4$ , Formel V (X = H).

5'-Chlor-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Methyl-2-[5-chlor-2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ , Formel V (X = Cl). Zur Konstitution vgl. HAYASHI, *Soc.* 1930, 1514; H., Mitarb., *Bl. chem. Soc. Japan* 11, 186; *C.* 1936 II, 1720. — B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit 4-Chlor-phenol oder 4-Chlor-anisol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 115—130° (H., *Soc.* 1927, 2520). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). F: 238—239° (H., *Soc.* 1927, 2521). Zeigt Absorptionsbanden bei 335,0 und 286,0  $\mu$ . Leicht löslich in Aceton und in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Petroläther und Wasser. Schmelzpunkte von Gemischen mit 5'-Chlor-2'-oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2): H., *Soc.* 1927, 2524. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich tiefrot. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (H., *Soc.* 1927, 2522). — Geht beim Behandeln mit 98%iger Schwefelsäure bei 24° in 5'-Chlor-2'-oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. o.) über; bei 95° entsteht daneben 8(oder5)-Chlor-5(oder8)-oxy-1-methyl-anthrachinon (E II 8, 399); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Zimmertemperatur und bei 95°: H., *Soc.* 1927, 2523. —  $NaC_{15}H_{10}O_4Cl + 6H_2O$ . Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser (H., *Soc.* 1927, 2521). —  $Ba(C_{15}H_{10}O_4Cl)_2 + 8H_2O$ . Verwittert an der Luft. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.).



5'-Brom-2'-oxy-6-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Methyl-2-[5-brom-2-oxybenzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{11}O_4Br$ , Formel V (X = Br). Zur Konstitution vgl. HAYASHI, *Soc.* 1930, 1514; H., Mitarb., *Bl. chem. Soc. Japan* 11, 186; *C.* 1936 II, 1720. — B. Neben anderen

Produkten beim Erhitzen von 3-Methyl-phthalsäure-anhydrid und 4-Brom-phenol mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 115—130° (H., *Soc.* 1927, 2525). — Krystalle (aus Alkohol). F: 246—246,5° (H., *Soc.* 1927, 2525). Zeigt eine Absorptionsabande bei 333,5  $\mu$ . Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther und Wasser. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bald tiefrot. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Lagert sich beim Erhitzen mit 98%iger Schwefelsäure auf 100° größtenteils in 5'-Brom-2'-oxy-3-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 705) um; daneben entsteht 8(oder5)-Brom-5(oder8)-oxy-1-methyl-anthraquinon (H., *Soc.* 1927, 2526). — Das Natriumsalz  $NaC_{15}H_{10}O_4Br + 6H_2O$  und das Kaliumsalz  $KC_{15}H_{10}O_4Br + 3H_2O$  verwittern an der Luft (H., *Soc.* 1927, 2526).

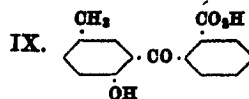
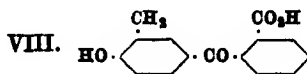
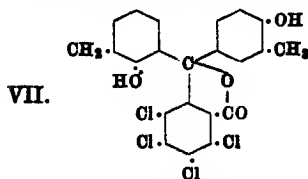
3. 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_4$ , Formel VI auf S. 705 (H 973; E I 472). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und o-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (E I 472) vgl. MITTER, SEN, *J. indian chem. Soc.* 5, 631; C. 1929 I, 1106.

3.4.5.6-Tetrachlor-2'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_8O_4Cl_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$  (E I 472). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (ORNDORFF, PATEL, *Am. Soc.* 47, 866). — Kondensiert sich mit o-Kresol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 110° zu „Iso-o-kresol-tetrachlorphthalein“ (Formel VII; Syst. Nr. 2539) (O., P.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Diacetat (4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[2-acetoxy-3-methyl-phenyl]-phthalid; Syst. Nr. 2535); beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure wurde einige Male an Stelle des Diacetats eine Verbindung  $C_{15}H_8O_4Cl_4$  (s. u.) erhalten (O., SCHADE, *Am. Soc.* 48, 770). —  $Ba(C_{15}H_7O_4Cl_4)_2 + 9,5 H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (O., SCH.). —  $Zn(C_{15}H_7O_4Cl_4)_2$ . Gelb (O., SCH.). —  $Zn(C_{15}H_7O_4Cl_4)_2 + 3H_2O$ . Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Methanol, Aceton und Chloroform, leicht in Benzol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther (O., SCH.).

Verbindung  $C_{15}H_8O_4Cl_4$ . B. s. o. — Krystalle (aus Benzol). F: 242,5° (ORNDORFF, SCHADE, *Am. Soc.* 48, 770). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Alkalien nicht die Säure zurück.

4. 4'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_4$ , Formel VIII (H 973; E I 472). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und o-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. MITTER, SEN, *J. indian chem. Soc.* 5, 631; C. 1929 I, 1106.

4'-Methoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[4-Methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 973). B. Aus 4'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MITTER, SEN, *J. indian chem. Soc.* 5, 631; C. 1929 I, 1106).

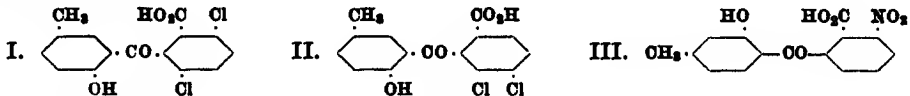


5. 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{15}H_{12}O_4$ , Formel IX.

6'-p-Tolyloxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 4,4'-Dimethyl-2-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyläther  $C_{22}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Di-p-tolyläther und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (REILLY, DRUMM, *Soc.* 1927, 2816). Aus 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (E I 472) durch Erhitzen des Dikaliumsalzes mit 4-Brom-toluol und etwas Kupferpulver in absol. Alkohol im Rohr auf 200° (R., D., *Soc.* 1927, 2816). Entsteht ferner aus den Kaliumsalzen der 6'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und des p-Kresols beim Erhitzen mit etwas Kupferpulver auf 200° (R., D., *Soc.* 1927, 2817). — Prismen (aus wässr. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange mit grüner Fluorescenz und wird beim Verdünnen mit Wasser farblos. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit Phosphorpentachlorid in Benzol 2,7-Dimethyl-fluoran (Syst. Nr. 2754).

Wird in der Kalischmelze in Di-p-tolyläther und Phthalsäure gespalten. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 156°. — Silbersalz  $\text{AgC}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Ammoniak.

**3.6-Dichlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,6-Dichlor-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , Formel I<sup>1)</sup>. *B.* Beim Erhitzen von 3,6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit p-Kresol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 115—120° (v. KNESEBECK, ULLMANN, *B.* 55, 308). — Hellbraune Nadeln (aus Xylol). F: 187° (korr.). Leicht löslich in kaltem Pyridin; bei Siedetemperatur leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Xylol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarblich. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge oder Kaliumcarbonat-Lösung 2-Chlor-7-methyl-xanthon-carbonsäure-(1). — Die Alkalisalze sind gelb und löslich in Wasser.

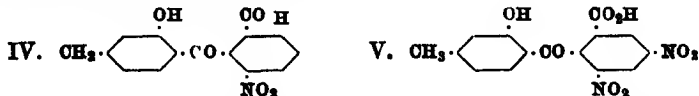


**5.6-Dichlor-6'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3,4-Dichlor-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 3,4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und p-Kresol (v. KNESEBECK, ULLMANN, *B.* 55, 315). — Krystalle (aus Eisessig). F: 265° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, bei Siedetemperatur löslich in Eisessig und Chlorbenzol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in Alkalilaugen mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge oder Kaliumcarbonat-Lösung 4-Chlor-7-methyl-xanthon-carbonsäure-(1).

**6. 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-4-methylbenzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$  =  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**3-Nitro-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-Nitro-2-[2-oxy-4-methylbenzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , Formel III. *B.* Neben 6-Nitro-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure-anhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von wasserfreier Borsäure auf 170—180° (EDER, WIDMER, *Helv.* 5, 12). — Grünliche Prismen. F: 227°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Schwefelsäure sowie in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe.

**6-Nitro-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-[2-oxy-4-methylbenzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , Formel IV. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure und m-Kresol mit Aluminiumchlorid auf 110—130° (EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 421) oder von 3-Nitro-phthalsäure-anhydrid mit m-Kresol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (E., W., *Helv.* 5, 13) oder besser ohne Verdünnungsmittel auf 120—130° (E., W., *Helv.* 6, 421; E., D. R. P. 397316; C. 1924 II, 1024; *Frdl.* 14, 1446). — Prismen und Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240° (E., W., *Helv.* 5, 13). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther; in Alkalien und Ammoniak schwerer löslich als die vorangehende Verbindung; die Lösungen in Alkalien und in konz. Schwefelsäure sind gelb (E., W., *Helv.* 5, 13). — Liefert beim Kochen mit Sodalösung oder Alkalien eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (Nadeln aus Eisessig; F: 210—211°) (E., W., *Helv.* 5, 11; 6, 419 Anm.).

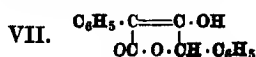
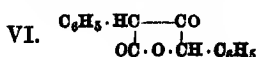


**4.6-Dinitro-2'-oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dinitro-2-[2-oxy-4-methylbenzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ , Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 3,5-Dinitro-phthalsäure-anhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 120—130° (EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 978; E., D. R. P. 397316; C. 1924 II, 1024; *Frdl.* 14, 1446). — Grünlich-gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 236—237° (E., W.; E.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe (E., W.). — Liefert beim Kochen mit Alkalien oder Ammoniak eine Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$  (Nadeln aus verd. Alkohol; F: 251—252° [Zers.]; löslich in verdünnten, unlöslich in konz. Alkalilaugen), die bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak in ein bei 305—306° (Zers.) schmelzendes Aminoderivat übergeht (E., W., *Helv.* 6, 979).

<sup>1)</sup> Vgl. a. 3.6-Dichlor-5' (oder 6')-oxy-2' (oder 3')-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), E I 473.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_{14}O_4$ .

1. **1.3-Diphenyl-propanol-(2)-on-(3)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure**  $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Höher schmelzende inaktive Form<sup>1)</sup>. B. Bei mehrstündigem Aufbewahren einer Lösung von höherschmelzender  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (S. 529) in 1n-Natronlauge (KOHLEER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 224; vgl. K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2001). Durch Ansäuern einer sodaalkalischen Lösung von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure mit Salzsäure in Gegenwart von Äther (K., G., *Am. Soc.* 49, 223). Beim Erwärmen des Methylesters (s. u.) mit Alkalilauge (K., G., *Am. Soc.* 49, 223). — Scheidet sich beim Ansäuern von konz. Lösungen der Alkalisalze in wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 142° aus; beim Ansäuern verdünnter Lösungen erhält man Krystalle mit  $\frac{1}{2}$   $H_2O$ , die bei 115° unter Wasserabgabe schmelzen (K., G.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, sehr schwer in Wasser (K., G.). — Wird durch 45%ige Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor in siedendem Eisessig zu  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure reduziert (K., G.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-tetronsäure (Formel VI bzw. VII, Syst. Nr. 2483) (K., *Am. Soc.* 50, 227; K., P., B., *Am. Soc.* 56, 2005).



**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure**  $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure mit Hydroxylaminhydrochlorid in 1n-Natronlauge (KOHLEER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 224). Durch Schütteln von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester mit 1n-Kalilauge und etwas Äther (K., G., *Am. Soc.* 49, 222). Beim Aufbewahren einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure (S. 709) (K., *Am. Soc.* 50, 227). — Nadeln (aus Petroläther). F: 168° (Zers.) (K., G.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (K., G.). — Gibt beim Ansäuern einer sodaalkalischen Lösung mit verd. Salzsäure höherschmelzende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (K., G.). Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-tetronsäure (Formel VI bzw. VII; Syst. Nr. 2483) (K.; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2005). — Gibt eine hellgrüne Kupferverbindung (K., G.).

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester vom Schmelzpunkt 78°**  $C_{16}H_{15}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester mit methylalkoholischer Salzsäure (KOHLEER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 223). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 78°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Alkalien höherschmelzende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure.

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. KOHLEER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 219. — B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Kaliumacetat in Methanol auf höherschmelzendes  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon, neben anderen Produkten bei analoger Behandlung von niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon oder von  $\alpha$ -Jod- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon (KOHLEER, *Am. Soc.* 46, 512). Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure durch Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder durch Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid (K., G., *Am. Soc.* 49, 224). Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester (F: 78°) und Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Calciumcarbonat in Methanol (K., G., *Am. Soc.* 49, 223). Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure-methylester (S. 709) beim Kochen mit Kaliumacetat in Eisessig + Methanol (K., *Am. Soc.* 50, 227). — Darst. Man kocht ein Gemisch aus höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon mit Kaliumacetat in Methanol + Eisessig (K., G., *Am. Soc.* 49, 222). — Primen (aus Methanol oder Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 162° (K., *Am. Soc.* 46, 513). Fast unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in siedendem Methanol, Aceton und Äther (K., *Am. Soc.* 46, 513). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich tiefrot (K., *Am. Soc.* 46, 513). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Bildung von Benzonitril und anderen Produkten (K., *Am. Soc.* 46, 513). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton oder in schwach saurer wäßriger Lösung 2 Mol Benzoesäure (K., *Am. Soc.* 46, 513). Bei der Einw. von wäßr. Alkalien entstehen Benzonitril, Phenyllessigsäure und Ameisensäure (K., SHEHAN, *Am. Soc.* 48, 2425; vgl. K., G., *Am. Soc.* 49, 221, 225). Liefert beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Über weitere Stereoisomere vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] KOHLEER, KIMBALL, *Am. Soc.* 56 [1934], 731; BICKEL, *Am. Soc.* 68 [1946], 943.



mit methylalkoholischer Salzsäure  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-tetransäure (Formel VI bzw. VII auf S. 708; Syst. Nr. 2483) (K., *Am. Soc.* 50, 227; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2005). — Kupferverbindung  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}$ . Olivgrün (K., *Am. Soc.* 46, 514). Löslich in Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -acetoximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Schütteln von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester mit Acetanhydrid (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 225; vgl. K., *Am. Soc.* 46, 512). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 126°. — Wird von 1n-Kalilauge in Benzonitril, Phenyllessigsäure und Ameisensäure gespalten (K., G.).

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -benzoyloximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester und Benzoylchlorid in Sodalösung (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 225; vgl. K., *Am. Soc.* 46, 513). — Platten (aus Äther + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Schütteln der folgenden Verbindung mit 1n-Ammoniak in Äther (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 226). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 142°. — Wird durch Alkalien in Benzonitril, Phenyllessigsäure und Ameisensäure gespalten (K., G., *Am. Soc.* 49, 221).

**$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -acetoximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester durch wochenlange Einw. von Acetanhydrid oder besser durch Eindunsten einer Lösung in Acetylchlorid über Natriumhydroxyd (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 225). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 98°. — Liefert bei der Einw. von kalter Kalilauge  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure.

**$\beta$ -Benzoyloxy- $\gamma$ -benzoyloximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester**  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 225). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 113°.

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-äthylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 219. — *B.* In geringer Menge beim Schütteln von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon mit Kaliumacetat in Alkohol (KÖHLER, *Am. Soc.* 46, 516). Beim Eindampfen von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-butyramid mit Alkohol und etwas Eisessig (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.) (K.). — Die Kupferverbindung ist olivgrün (K.).

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-butyramid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Zur Konstitution vgl. KÖHLER, GOODWIN, *Am. Soc.* 49, 220. — *B.* Durch Behandlung von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester in Äther mit wäbr. Ammoniak (KÖHLER, *Am. Soc.* 46, 515). — Nadeln (aus Aceton). F: ca. 162° (Zers.) (K.). Leicht löslich in Aceton und Methanol, sehr schwer in Äther und Wasser (K.). — Wird durch Wasser allmählich in  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure (K.) und Ammoniak gespalten (K.). — Kupferverbindung. Bläulichgrün (K.).

**$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-butyryhydroxamsäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ . *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (KÖHLER, *Am. Soc.* 50, 227). — Nadeln (aus Äther), zuweilen auch Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: ca. 160° (Zers.) (K.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser (K.). — Wandelt sich beim Aufbewahren in wäbr. Methanol allmählich in  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure um (K.). Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-tetransäure (Formel VI bzw. VII; Syst. Nr. 2483) (K., *Am. Soc.* 50, 227; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2005). — Färbt methylalkoholische Eisenchlorid-Lösung blutrot (K.). — Kupferverbindung. Braungelb (K.).

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure-methylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von höherschmelzendem  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon mit wasserfreiem Natriumcarbonat in Methanol (KÖHLER, *Am. Soc.* 50, 224, 226). — Tafeln mit  $1\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (aus Aceton); gibt das Aceton bei gewöhnlicher Temperatur langsam ab. Lösungsmittelfreie Platten (aus Äther + Petroläther). F: ca. 190° (Zers.) (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Äther, unlöslich in Petroläther (K.). — Löst sich in 20%iger Natronlauge mit gelber Farbe und wird allmählich zur freien Hydroxamsäure verseift (K.). Lagert sich beim Kochen mit Kaliumacetat

in Eisessig + Methanol in  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ - $\gamma$ -diphenyl-buttersäure-methylester (S. 708) um (K.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht  $\alpha$ - $\gamma$ -Diphenyl-tetrone Säure (Formel VI bzw. VII auf S. 708; Syst. Nr. 2483) (K., *Am. Soc.* 50, 227; K., PETERSON, BICKEL, *Am. Soc.* 56 [1934], 2005).

$\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure-methylester  $C_{18}H_{18}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei kurzem Erwärmen von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionhydroxamsäure-methylester mit Acetanhydrid (KOHLEB, *Am. Soc.* 50, 227). — Nadeln (aus Äther oder Methanol), Prismen (aus Petroläther). F: ca. 185° (Zers.).

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure  $C_{12}H_{11}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure durch Einw. von 1%iger Natronlauge (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2431). Durch Spaltung des Oxims (s. u.) mit 2%iger Natronlauge (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2430). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 139–140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Reduziert Permanganat-Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 4-Chlor- $\omega$ -benzyliden-acetophenon. — Natriumsalz. Tafeln.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure  $C_{16}H_{14}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure und Hydroxylamin in Natronlauge (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2431). Durch Verseifung von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester in Äther mit 2%iger Natronlauge (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2429). Beim Kochen von 4-Oxy-6-methoxy-5-phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4300) mit 1%iger Natriummethylat-Lösung (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2434). — Prismen (aus Methanol). F: 174°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Methanol, unlöslich in Petroläther. — Kupferverbindung. Blau. Unlöslich.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{17}H_{13}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen des Silberosalzes der Säure mit Methyljodid in Äther (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2431). Bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4-Oxy-6-methoxy-5-phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4300) (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2434). — Tafeln. F: 105°. — Wird durch Basen sehr leicht verseift.

$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -oxo- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{19}H_{11}O_5Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2432). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 84–85°.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{17}H_{13}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Produkten beim Behandeln des aus 4-Chlor- $\gamma$ -nitro- $\beta$ -phenyl-butyrophenon (E II 7, 390) und Brom in Chloroform entstehenden Isomerengemisches mit Kaliumacetat in Methanol (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2428). Bei mehrtägigem Stehenlassen von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure mit methylalkoholischer Salzsäure (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2431). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -[4-chlor-benzoyl]-propionsäure-methylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Calciumcarbonat in Methanol (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2431). — Prismen (aus Methanol). F: 167°. Sehr schwer löslich in Äther, mäßig in siedendem Methanol und Aceton. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von 4-Chlor-benzonitril und anderen Produkten. Wird durch Alkalilauge bei Zimmertemperatur unter anfänglicher Rotfärbung zur Säure verseift, bei höherer Temperatur in Phenyllessigsäure, Ameisensäure und 4-Chlor-benzonitril gespalten. Liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Äther 4-Oxy-6-methoxy-5-phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4300). — Kupferverbindung. Dunkelgrün, amorph. F: ca. 222° (Zers.) (K., SH., *Am. Soc.* 48, 2429). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Geht beim Behandeln mit verd. Salzsäure in Äther zunächst in eine weniger Kupfer enthaltende Verbindung (blaugrüne Nadeln; F: 168° bis 170° [Zers.]; sehr leicht löslich in Methanol), dann in den freien Ester über.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -acetoximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{19}H_{11}O_5NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2432). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 105°. — Wird durch schwache methylalkoholische Salzsäure langsam verseift.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -benzoyloximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{24}H_{20}O_5NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester, Benzoylchlorid und Natronlauge (KOHLEB, SHOHN, *Am. Soc.* 48, 2432). — Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 134–135°.

$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{19}H_{11}O_5NCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Schütteln der folgenden

Verbindung mit wäbr. Ammoniak (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2432). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 151°.

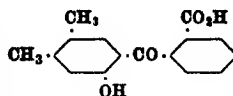
$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -acetoxyimino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{21}H_{20}O_6Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei langsamem Eindunsten einer Lösung von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester in Acetylchlorid (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2432). — Tafeln. F: 122°. Schwer löslich in Äther, leicht in Methanol und Aceton.

$\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -benzoyloximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{20}H_{20}O_6Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Schütteln einer äther. Lösung von  $\beta$ -Acetoxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester mit Benzoylchlorid und Sodalösung (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2433). — Pulver. F: 128°.

$\beta$ -Benzoyloxy- $\gamma$ -benzoyloximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester  $C_{21}H_{20}O_6Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester und Benzoylchlorid in heißem Pyridin (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2433). — Nadeln (aus Methanol). F: 135°.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-butyramid  $C_{12}H_{15}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oximino- oder  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -acetoxyimino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-methylester mit wäbr. Ammoniak (KOHLEB, SHOHAH, *Am. Soc.* 48, 2432). — Nadeln (aus Aceton). F: 171°. — Bildet eine unlösliche Kupferverbindung.

2. 6'-Oxy-3'-4'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[6-Oxy-3,4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{16}O_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3,4-Dimethyl-phenol mit Phthalsäure in Gegenwart von Borsäure auf 160° (FAIRBOURNE, GAUNTLETT, *Soc.* 128, 1138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 4-Oxy-1,2-dimethyl-anthrachinon.



#### 4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$ .

Benzochinon-(1,4)-mono-[( $\gamma$ -carboxy-propyl)-(4-oxy-phenyl)-methid], chinoid Form des Phenolglutareins  $C_{17}H_{16}O_4 = O \cdot C_6H_4 : C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$  s. bei Phenolglutarein, Syst. Nr. 2535.

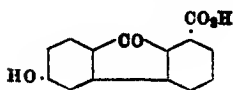
#### 5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{20}O_4$ .

1,6-Diphenyl-hexanol-(3)-on-(4)-carbonsäure-(3),  $\beta$ -Phenäthyl-hydrocinnamoyl-glykolsäure  $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  ist als  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ , $\alpha'$ -di- $[\beta$ -phenäthyl]-äthyleneoxyd- $\alpha$ -carbonsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (HO)C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. Nr. 2614) eingeordnet.

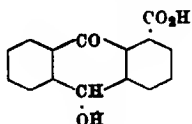
### i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ .

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$ .

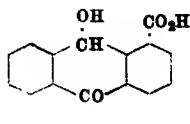
6-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(1)  $C_{14}H_{10}O_4$ , Formel I. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 738.



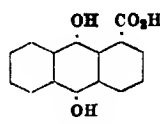
I.



II.



III.



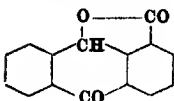
IV.

#### 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$ .

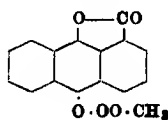
10 (oder 9)-Oxy-9 (oder 10)-oxo-9,10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) bzw. 9,10-Dioxy-anthracen-carbonsäure-(1)  $C_{16}H_{10}O_4$ , Formel II bzw. III bzw. IV, Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1). B. Bei der Reduktion von Anthrachinon-carbon-

säure-(1) mit  $Na_2S_2O_4$  in neutraler oder alkalischer Lösung (SCHOLL, BÖTTGER, HASS, B. 62, 624). — Braunstichig violette, in der Durchsicht rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Pyridin, schwer in Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Konzentriertere Lösungen sind dunkelbraunrot (in Äther) oder rot (in Alkohol) bis orangefarben, verdünntere orangegelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgelber, rasch in Gelb übergehender Farbe, in verd. Natronlauge und Sodablösung mit braunroter, in Ammoniak mit kirschroter Farbe. Wird aus den alkal. Lösungen durch Salzsäure als rote Gallerte gefällt, die rasch in einen braunvioletten Niederschlag übergeht. — Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien werden durch Luft entfärbt. Liefert bei kurzem Aufkochen mit Acetanhydrid Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton (Formel V; Syst. Nr. 2484), bei etwas längerem Kochen dessen Acetylderivat (Formel VI; Syst. Nr. 2516).

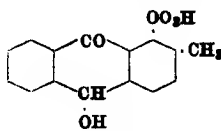
Amid  $C_{15}H_{11}O_3N = C_{14}H_9O_2 \cdot CO \cdot NH_2$  s. im Artikel Anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid, S. 582.



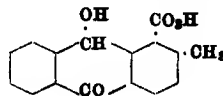
V.



VI.



VII.



VIII.

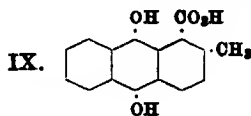
### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$ .

1. 4-[4-Oxy-cinnamoyl]-benzoesäure, 4-Oxy-chalkon-carbonsäure-(4')  $C_{16}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

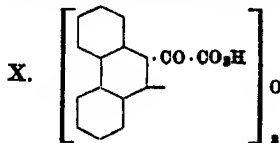
4-[4-Methoxy-cinnamoyl]-benzoesäure, 4-Methoxy-chalkon-carbonsäure-(4'), Anisal-p-acetylbenzoesäure  $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Acetylbenzoesäure und Anisaldehyd in 10%iger Natronlauge (PFLEFFER, KOLLBACH, HAAOK, A. 460, 147). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 223°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Perchlorat  $C_{17}H_{14}O_4 + HClO_4$ . Braune Krystalle. Verpufft beim Erhitzen.

2. 10(oder9)-Oxy-9(oder10)-oxo-2-methyl-9,10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) bzw. 9,10-Dioxy-2-methyl-anthracen-carbonsäure-(1)  $C_{16}H_{12}O_4$ , Formel VII bzw. VIII bzw. IX, 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1). B. Durch Reduktion von 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit  $Na_2S_2O_4$  in neutraler oder alkalischer Lösung (SCHOLL, RENNER, B. 62, 1289). Aus dem Methylester, Phenylester und 4-Bromphenylester der 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch Behandeln mit  $Na_2S_2O_4$  und verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOLL, RENNER, B. 62, 1287, 1288, 1289). Vgl. a. Bildung des Lactons (Syst. Nr. 2484); über Bildung durch Hydrolyse des Lactons mit wäsr. Pyridin oder Natronlauge vgl. SCH., R., B. 62, 1291. — Wird aus alkal. Lösungen als gelbe Gallerte gefällt, die beim Erhitzen blaß braungrau wird (SCH., R., B. 62, 1289). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelb. Die roten alkalischen Lösungen werden beim Schütteln an der Luft erst olivgelb, dann farblos.

Amid  $C_{16}H_{12}O_3N = CH_3 \cdot C_{14}H_8O_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Lacton der 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) durch Auflösen in 10%igem Ammoniak in Stickstoff-Atmosphäre (SCHOLL, RENNER, B. 62, 1291). — Nicht isoliert. Die gelbgrüne bis braungelbe ammoniakalische Lösung gibt beim Schütteln mit Luft 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid.



IX.



X.

### k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ .

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$ .

9,9'-Diphenanthrylläther-dioxyälsäure-(10,10')  $C_{16}H_{10}O_7$ , Formel X. Diese Konstitution kommt der von SCHARWIN (B. 88, 1271) als Verbindung  $C_{16}H_{10}O_7$  (H 7, 802) beschriebenen Substanz zu (DIELS, KASSEBART, A. 536 [1938], 79, 85).

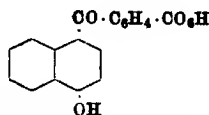
2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{10}O_4$ .

4-Phenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phenyl-[2-methoxy-styryl]-keton und Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (FORSTER, HELBRON, Soc. 125, 345). — Prismen (aus Heptan). F: 95°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung.

1) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_4$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{12}O_4$ .

1. 4-Oxy-1-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[4-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure  $C_{18}H_{12}O_4$ , s. nebenstehende Formel.

B. Neben überwiegenden Mengen 2-[4-Methoxy-naphthoyl]-benzoesäure bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Naphthol-methyläther mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (SCHOLL, SEER, ZINKE, M. 41, 599). — Essigsäurehaltige, gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Gibt die Essigsäure bei 130° ab. F: 206—208°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Löst sich in wäßr. Ammoniak und Alkalien mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in 12%iger Natronlauge.



2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure  $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 479). Zur Konstitution vgl. SCHULENBURG, B. 53, 1451. — B. Entsteht aus  $\alpha$ -Naphthol-methyläther auch bei der Einw. von Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCHU., B. 53, 1454). Zur Bildung aus  $\alpha$ -Naphthol-methyläther, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid vgl. SCHU., B. 53, 1454; SCHOLL, SEER, ZINKE, M. 41, 596, 598; FIESER, DIETZ, Am. Soc. 51, 3144. — Prismen (aus Alkohol). F: 196—197° (F., D.), 194° (SCHU.), 193° bis 194° (SCHO., S., Z.). Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen erst dunkel braunrot, dann violettrot (SCHO., S., Z., M. 41, 599; vgl. SCHU., B. 53, 1451). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\alpha$ -Naphthol-methyläther, Phthalsäure und andere Produkte (SCHU., B. 53, 1452);  $\alpha$ -Naphthol-methyläther und Phthalsäure entstehen auch beim Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig auf 100° (SCHU., B. 53, 1455). In der Kalischmelze erhält man 4-Oxy-naphthoesäure-(1) (SCHU., B. 53, 1455). Beim Behandeln mit  $\alpha$ -Naphthol-methyläther und konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 3.3-Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-phthalid („p-Naphtholphthaleindimethyläther“) (Syst. Nr. 2545) (SCHU., B. 53, 1456). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus wäßr. Ammoniak) (SCHO., S., Z., M. 41, 599). — Natriumsalz  $NaC_{17}H_{12}O_4$ . Tafeln (aus Wasser) (SCHU., B. 53, 1454), Nadeln (aus 12%iger Natronlauge) (SCHO., S., Z., M. 41, 598). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in 12%iger Natronlauge (SCHO., S., Z.). — Calciumsalz  $Ca(C_{17}H_{12}O_4)_2 + 10H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (SCHU.). Schwer löslich in heißem Wasser (SCHO., S., Z.).

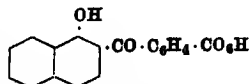
2-[4-Äthoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure  $C_{20}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt nach SCHULENBURG (B. 53, 1450) der von COPIAROW, WEIZMANN (Soc. 107, 883; vgl. a. C., Soc. 117, 210) als 2-[1-Äthoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (E I 479) aufgefaßten Verbindung zu. — B. Aus  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther und Phthalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCH., B. 53, 1456). — Prismen (aus Toluol). F: 166—167° (SCH.). Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure ist nach 15 Min. rot gefärbt; beim Erhitzen auf 100° wird die Farbe dunkler (SCH., B. 53, 1451). — Liefert in der Kalischmelze 4-Oxy-naphthoesäure-(1) (SCH.). Wird von Aluminiumchlorid nicht entäthylt (SCH.).

2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure-methylester  $C_{20}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHULENBURG, B. 53, 1455). — Tafeln (aus Alkohol). F: 96°.

2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure-pseudomethylester  $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} C(C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3) \\ CO \end{array} \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} O$  s. Syst. Nr. 2538.

2. 1-Oxy-2-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin, 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure  $C_{18}H_{12}O_4$ , s. nebenstehende Formel (H 979; E I 479).

B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit  $\alpha$ -Naphthol in Schwefelkohlenstoff (SCHULENBURG, B. 53, 1448). — Gibt mit  $\alpha$ -Naphthol in konz. Schwefelsäure ein bei 253—254° schmelzendes  $\alpha$ -Naphtholphthalein (SCH., B. 53, 1454; vgl. dazu THIEL, Ph. Ch. Bodenstein-Festb.



1931, 355) und geringe Mengen 3,4;5,6-Dibenzo-fluoran (SCH.). — Färbt chromebeizte Wolle citronengelb (BAYER & Co., D.R.P. 335301; *Frdl.* 18, 587).

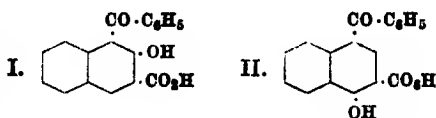
2-[1-Methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure  $C_{19}H_{14}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von 2-[1-Methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester (SCHULENBURG, B. 58, 1455). — Nadeln (aus Benzol). F: 179°.

2-[1-Äthoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure  $C_{20}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Die E I 479 unter dieser Formel beschriebene Verbindung wird als 2-[4-Äthoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (S. 713) formuliert (SCHULENBURG, B. 58, 1450). — B. Durch Verseifung von 2-[1-Äthoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-äthylester (s. u.) (SCH., B. 58, 1456). — Mattgelbe Prismen (aus Benzol). F: 145° (SCH.).

2-[1-Methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester  $C_{20}H_{16}O_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 980). B. Aus 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und überschüssigem Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHULENBURG, B. 58, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—119°.

2-[1-Äthoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-äthylester  $C_{22}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (SCHULENBURG, B. 58, 1456). — Prismen (aus Alkohol). F: 89°.

3. 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-benzoyl-naphthoesäure-(2)  $C_{18}H_{12}O_4$ , Formel I. B. Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 469) oder in Natronlauge bei 60° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418034; *Frdl.* 15, 299). — Krystalle (aus Eisessig).



4. 4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-benzoyl-naphthoesäure-(2)  $C_{18}H_{12}O_4$ , Formel II. B. Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Benzotrichlorid beim Erhitzen auf 100—120° oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 469). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 205°. Löslich in Alkalilauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck oder beim Erwärmen mit Dimethylanilin 4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908, 378909; *Frdl.* 14, 469, 470).

4-Oxy-1-[2-chlor-benzoyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 1-Oxy-4-[2-chlor-benzoyl]-naphthoesäure-(2)  $C_{18}H_{11}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und 2-Chlor-benzotrichlorid mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; C. 1928 IV, 593; *Frdl.* 14, 469). — F: 213°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_4$ .

3-Oxy-4-[ $\alpha$ -chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester  $C_{20}H_{15}O_4Cl = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 480).

E I 480, Z. 23 v. o. statt „3-Oxy-4-[ $\alpha$ -anilino-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester“ lies „3-Oxy-4-[ $\alpha$ -anilino-4-phenyliminomethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester“.

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_4$ .

2-[2-Oxy-phenyl]-4-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{21}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CO} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 2'-Chlor-2-oxo-distyryl-keton mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HEILBRON, HILL, Soc. 1927, 921). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 177—178°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in wäßr. Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 2-Chlor-benzoesäure. Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure und Eisessig entsteht 1-[2-Oxy-phenyl]-3-[2-chlor-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5).

2-[2-Oxy-phenyl]-4-[3-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{21}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CO} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (HEILBRON, HILL, Soc. 1927, 922). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 169°.

bis 1421]

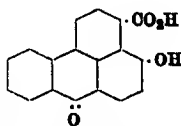
## OXY-BENZANTHRONCARBONSÄURE

**2-[2-Oxy-phenyl]-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{23}H_{21}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH} \end{array} \text{CO} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1927, 922). — Goldgelbe Tafeln (aus Benzol oder Essigester + Petroläther). *F:* 199–200°.

**2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{24}H_{23}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_6H_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH} \end{array} \text{CO} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 4'-Chlor-2-methoxy-distyrylketon mit Acetessigester und Natriumäthylat-Lösung (HEILBRON, HILL, *Soc.* 1927, 923). Aus 2-[2-Oxy-phenyl]-4-[4-chlor-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester und Dimethylsulfat in Aceton (H., H.). — Gelbe Tafeln (aus Methanol). *F:* 160°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karminrot.

m) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_n H_{2n-26} O_4$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{10}O_4$ .

**1. 2-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)**  $C_{18}H_{10}O_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Oxy-anthranol-(9) (E II 8, 214) oder 2-Oxy-anthrachinon mit Glucose, Fructose, Glycerin, Erythrit und Natronlauge unter Druck auf 170–180° (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* 121, 912, 918); zur Isolierung kocht man das Reaktionsprodukt mit Acetanhydrid und behandelt das entstandene Lacton (Syst. Nr. 2487) mit starkem Ammoniak (B., P., *Soc.* 121, 912). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 275° und ist bei 315° vollständig geschmolzen. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. — Geht beim Erhitzen oder bei der Einw. von Acetanhydrid in das Lacton über. Liefert in der Kalischmelze bei 250–260° ein braunes amorphes Produkt. — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln (B., P., *Soc.* 121, 915). — Diäthylaminsalz  $C_8H_{11}N + C_{18}H_{10}O_4$ . *B.* Durch Kochen des Lactons mit Diäthylamin (B., P., *Soc.* 121, 913). Orangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.



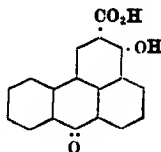
**2-Methoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)**  $C_{19}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{17}H_8O \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 3-stdg. Einw. von Schwefelsäure auf 2-Methoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)-methylester (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* 121, 915). — Nicht rein erhalten. Kristalle (aus Alkohol). *F:* 277–279°.

**2-Acetoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)**  $C_{20}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{17}H_8O \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der Säure und Acetanhydrid in Pyridin (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* 121, 913). — Kristalle (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich.

**2-Methoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)-methylester**  $C_{20}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{17}H_8O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1) (Syst. Nr. 2487) durch Einw. von Dimethylsulfat in siedender methylalkoholischer Kalilauge (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* 121, 914). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). *F:* 185–186°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Gibt mit Schwefelsäure oder Salpetersäure eine orangefarbene, grün fluoreszierende Lösung. Bei Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung in Eisessig in der Wärme entstehen orangefarbene Nadeln. — Bei der Oxydation mit Chromessigsäure erhält man 2-Methoxy-anthrachinon-oxalylsäure-(1)-methylester. Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure bei 3-stdg. Einw. 2-Methoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1), bei mehrtägiger Einw. 2-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1). 2-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1) entsteht auch beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge. —  $2C_{20}H_{14}O_4 + HCl + FeCl_3$ . Scharlachrote Nadeln. Wird durch Wasser leicht zersetzt. —  $3C_{20}H_{14}O_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellrote Nadeln.

**2. Bz1-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz2)**  $C_{18}H_{10}O_4$ , s. nebenstehende Formel.

**Äthylester**  $C_{20}H_{14}O_4 = HO \cdot C_{17}H_8O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von Anthon mit Äthoxymethylenmalonsäure-diäthylester in Chinolin (I. G. Farbenind., D.R.P. 488606; *Frdl.* 16, 1433). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F:* 206°. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Alkalien mit karminroter Farbe und intensiv braunroter Fluorescenz.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{14}O_4$ .

**1. Benzochinon-(1.2)-mono-[(4-oxy-phenyl)-(2-carboxy-phenyl)-methid], chinolide Form des Isophenolphthaleins**  $C_{20}H_{14}O_4 = O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_4 \cdot \text{OH}) \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H$ . — Salze s. bei Isophenolphthalein, Syst. Nr. 2539.

2. **Benzochthon - (1.4) - mono - [(4 - oxy - phenyl) - (2 - carboxy - phenyl) - methid], 4'' - Oxy-fuchson-carbonsäure-(2'), chinoider Form des Phenolphthaleins**  $C_{20}H_{14}O_4 = O : C_6H_4 : C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

3.5.3''5''-Tetrabrom-4''-oxy-fuchson-carbonsäure-(2')-äthylester, chinolder Tetrabromphenolphthalein-monoäthyläther  $C_{22}H_{14}O_4Br_4 = O : C_6H_2Br_2 : C(C_6H_2Br_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 983). Absorptionsspektrum der freien Verbindung in Alkohol und des Kaliumsalzes in Wasser und Alkohol: Vogt, *Ph. Ch.* 182, 111; Absorptionsspektrum in Lösungen von  $pH$  9,2: THEIL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 488; *C.* 1927 II, 2669.

Oxim des chinolden Tetrabromphenolphthaleinmonoäthyläthers  $C_{22}H_{15}O_4NBr_4 = HO \cdot N : C_6H_2Br_2 : C(C_6H_2Br_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Hydroxylamin in gesättigter Boraxlösung (THEIL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 544; *C.* 1927 II, 2669). — Wurde nicht rein erhalten. Beginnt bei 127° zu sintern und ist bei 139° (korr.) geschmolzen. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert.

3.5.3''5''-Tetraiod-4''-oxy-fuchson-carbonsäure-(2'), chinolde Form des Tetraiodphenolphthaleins  $C_{20}H_{10}O_4I_4 = O : C_6H_2I_2 : C(C_6H_2I_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . —  $Na_2C_{20}H_8O_4I_4 + 3,5 H_2O$  s. bei Tetraiodphenolphthalein, Syst. Nr. 2539.

### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$ .

1. **4-Oxo-1.2-diphenyl-4-[4-oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -[4-oxy-benzoyl]-buttersäure**  $C_{22}H_{20}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -[4-methoxy-benzoyl]-buttersäure,  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-buttersäure  $C_{24}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (H 983). B. Durch Verseifung von  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-butyronitril mit konz. Salzsäure im Rohr bei 130—140° (ALLEN, *Am. Soc.* 49, 1114).

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-buttersäure-methylester  $C_{25}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-buttersäure (ALLEN, *Am. Soc.* 49, 1114) oder auf 6-Oxo-4.5-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (A., *Am. Soc.* 49, 1115). — Krystalle (aus Methanol). F: 169°. Mäßig löslich in Methanol, leicht in Äther.

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-butyramid  $C_{24}H_{22}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. In geringer Menge neben 6-Oxo-4.5-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin bei eintägiger Einw. von gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig auf  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-butyronitril (ALLEN, *Am. Soc.* 49, 1115). — Krystalle. F: 248—250°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform.

$\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-butyronitril, 4-Methoxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\gamma$ -cyan-butyrophenon  $C_{24}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von 4-Methoxy- $\omega$ -benzyliden-acetophenon und Benzylcyanid mit sehr verdünnter Natriummethylat-Lösung (ALLEN, *Am. Soc.* 49, 1113). — Prismen (aus Eisessig). F: 116°. Sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol und Äther, in der Wärme leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff. — Liefert mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig bei mehrtägiger Einw. 6-Oxo-4.5-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, bei kürzerer Einw. auch geringe Mengen  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -anisoyl-butyramid. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform erhält man 6-Brom-4.5-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyridin und wenig 6-Brom-2-oxy-4.5-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-2.3-dihydro-pyridin.

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\gamma$ -anisoyl-butyronitril  $C_{24}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . B. Aus 4-Methoxy- $\omega$ -benzyliden-acetophenon und 4-Nitrobenzylcyanid in Natriummethylat-Lösung (ALLEN, *Am. Soc.* 49, 1114). — Tafeln. F: 151°. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig.

2. **1-Oxy-4-oxo-1.2.4-triphenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl-butyrophenon -  $\beta$ -carbonsäure**  $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

Nitril,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon  $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Höhererschmelzende Form. B. Beim Kochen von 1.2-Diphenyl-1-cyan-3-benzoyl-cyclopropan vom Schmelzpunkt 143° oder vom Schmelzpunkt 172° (vgl. ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1738 Anm. 5) mit Lösungen von Natriummethylat oder -äthylat oder besser mit methylalkoholischer Kalilauge (KOHLEB, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1531). Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-p



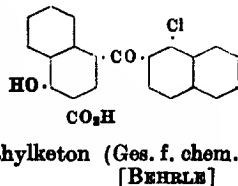
und Benzaldehyd in Natriummethylat-Lösung (K., A., *Am. Soc.* 46, 1533). Beim Behandeln der niedrigerschmelzenden Form mit Eisessig oder Acetanhydrid (K., A., *Am. Soc.* 46, 1532). — Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (K., A.). Sehr schwer löslich in Äther, mäßig in Aceton und Essigester, leicht in Eisessig (K., A.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (K., A.). — Lagert sich in methylalkoholischer Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in die niedrigerschmelzende Form um (K., A.). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionitril und Benzaldehyd (K., A.). Wird durch siedende Chromessigsäure zu 1-Phenyl-1,2-dibenzoyl-1-cyan-äthan oxydiert (K., A.).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. Beim Kochen von 1,2-Diphenyl-1-cyan-3-benzoylcyclopropan vom Schmelzpunkt 166° (vgl. ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1738 Anm. 5) mit Lösungen von Natriummethylat oder -äthylat oder besser mit methylalkoholischer Kalilauge (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1531). Bei der Verseifung von  $\gamma$ -Acetoxy- $\beta$ - $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon mit wäbr. Ammoniak in Äther (K., A.). Bildung aus der höherschmelzenden Form und Umlagerung in diese s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Methanol). F: 156° (K., A.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (K., A.).

$\gamma$ -Acetoxy- $\beta$ - $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon  $C_{25}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1532). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus wäbr. Methanol), wasserfreie Tafelchen (aus Acetylchlorid). Schmilzt wasserfrei bei 142°, wasserhaltig bei 121°. Das Hydrat läßt sich nicht durch Erhitzen entwässern. — Gibt bei der Verseifung mit wäbr. Ammoniak in Äther niedrigerschmelzendes  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -cyan-butyrophenon.

## n) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$ .

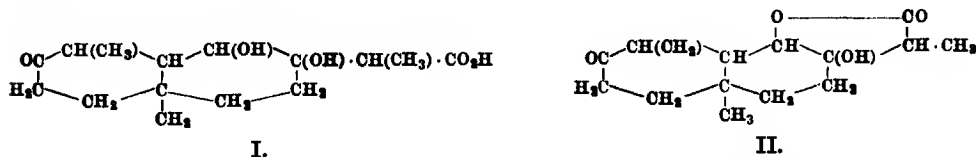
1'-Chlor-4-oxy-1,2'-dinaphthylketon-carbonsäure-(3)  $C_{22}H_{16}O_4Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und 1-Chlor-2-trichlormethyl-naphthalin beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Schwefelsäuremonohydrat in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *O.* 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 469). — F: 210—211°. — Gibt beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf 180—190° 1'-Chlor-4-oxy-1,2'-dinaphthylketon (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378909; *Frdl.* 14, 470).



## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ .

7,8-Dioxy-2-oxo-1,10-dimethyl-dekahydronaphthalin-[ $\alpha$ -propionsäure]-(7), Tetrahydroartemisinsäure  $C_{16}H_{24}O_5$ , Formel I. Zur Konstitution vgl. BERTOLO, *R. A. L.* [5] 32 I, 486, 618; TETTWEILER, ENGEL, WEDEKIND, *A.* 492 [1932], 105.



a)  $\alpha$ -Tetrahydroartemisinsäure. B. Aus  $\alpha$ -Tetrahydroartemis (Formel II; Syst. Nr. 2530) bei vorsichtigem Ansäuern der Lösung in 0,1 n-Natronlauge mit 0,1 n-Schwefelsäure (RIMINI, JONA, *R. A. L.* [5] 22 II [1913], 31; *G.* 43 II [1913], 535). — Erweicht bei ca. 55° unter Wasserverlust und zersetzt sich bei 118°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Unbeständig; bildet rasch  $\alpha$ -Tetrahydroartemis zurück. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser).

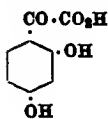
b)  $\beta$ -Tetrahydroartemisinsäure. B. Aus  $\beta$ -Tetrahydroartemis (Formel II; Syst. Nr. 2530) analog der vorangehenden Verbindung (RIMINI, JONA, *R. A. L.* [5] 22 II, 31; *G.* 43 II, 535). — Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 218—220° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Ist beständiger als  $\alpha$ -Tetrahydroartemisinsäure.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_5$ .

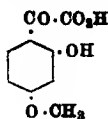
1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_8H_6O_5$ .

1. **2,4-Dioxy-phenylglyoxylsäure, 2,4-Dioxy-benzoylameisensäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel III (H 987). *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff und Dicyan in eine Lösung von Resorcin in absol. Äther unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KARBER, FERLA, *Helv.* 4, 204, 206, 209). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Äther + Ligroin). F: 167—168°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Wasser. Die wäsr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. — Ammoniumsalz  $NH_4C_8H_6O_5$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Silbersalz  $AgC_8H_6O_5$ . Nadeln. Zersetzt sich rasch.

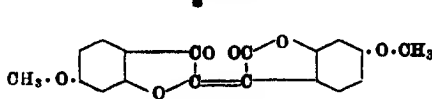
2-Oxy-4-methoxy-phenylglyoxylsäure  $C_8H_6O_5$ , Formel IV. *B.* Durch Behandeln von 6-Methoxy-cumarandion-oxim-(2) (Syst. Nr. 2532) mit rauchender Salzsäure bei 60° (FRIES, A. 442, 290). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 6-Methoxy-cumarandion-[4-dimethyl-amino-anil]-(2) (Syst. Nr. 2532) (F., A. 442, 289). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Benzol), gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin. Löslich in konz. Salzsäure. — Geht beim Erhitzen unter 1 mm Druck auf ca. 160° in 6-Methoxy-cumarandion über. Kondensiert sich mit *o*-Phenylendiamin in siedendem Eisessig zu 3-Oxy-2-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-chinoxalin (Syst. Nr. 3636). Bei der Umsetzung mit 6-Methoxy-cumaranon in Eisessig unter allmählichem Zusatz von konz. Schwefelsäure entsteht [6-Methoxy-cumaron-(2)]-[6-methoxy-cumaron-(3)]-indigo (Formel V; Syst. Nr. 2842).



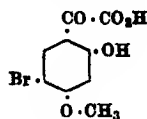
III.



IV.



V.



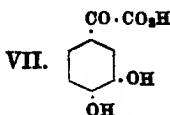
VI.

5-Brom-2-oxy-4-methoxy-phenylglyoxylsäure  $C_8H_6O_5Br$ , Formel VI. *B.* Durch Ver-seifen des Äthylesters mit Alkallilauge (FRIES, SAFTEN, B. 59, 1248). Durch allmähliches Verdünnen einer Lösung von 5-Brom-6-methoxy-cumarandion-anil-(2) (Syst. Nr. 2532) in konz. Schwefelsäure mit Wasser (F., A. 442, 299). — Bläugelbe Nadeln (aus Benzol). F: 155° (F.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, mäßig in Benzin (F.).

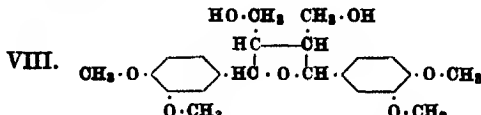
5-Brom-2-oxy-4-methoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_5Br$  =  $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei kurzem Aufkochen von 5-Brom-2-azido-6-methoxy-cumaranon (Syst. Nr. 2402) mit alkoh. Salzsäure (FRIES, SAFTEN, B. 59, 1248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzin.

2. **3,4-Dioxy-phenylglyoxylsäure, 3,4-Dioxy-benzoylameisensäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel VII.

3,4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure, Veratroylameisensäure  $C_{10}H_{10}O_5$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 989). *B.* Bei der Oxydation von Olivil-dimethyläther (Formel VIII, Syst. Nr. 2455) mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad, neben Veratrumsäure und etwas Oxalsäure (VANZETTI, R. A. L. [5] 12 II [1903], 630; M. 52, 165). In geringer Menge neben Veratrumsäure beim Erwärmen von 3,4-Dimethoxy-styrol mit Permanganat in Soda-lösung auf 50—60° (FROMM, A. 456, 170, 176).



VII.



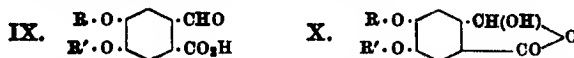
VIII.

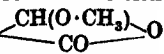
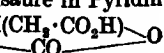
4-Methoxy-3-äthoxy-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{12}O_5$  =  $(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-3-äthoxy-acetophenon mit Permanganat in alkal. Lösung (REICHSTEIN, *Helv.* 10, 396). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 124—126°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Methoxy-3-äthoxy-benzoesäure.

3. **4,5-Dioxy-2-formyl-benzoesäure bzw. 3,5,6-Trioxo-phthalid, Normeta-opiansäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel IX bzw. X (R und R' = H).

5-Oxy-4-methoxy-2-formyl-benzoesäure bzw. 3,6-Dioxy-5-methoxy-phthalid  $C_8H_6O_5$ , Formel IX bzw. X (R =  $CH_3$ ; R' = H). *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-methoxy-benzoesäure

mit Chloroform und Natronlauge (PERKIN, STOYLE, *Soc.* 123, 3173, 3176). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei ca. 178°.



**4.5-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure**, bzw. **3-Oxy-5.6-dimethoxy-phthalid**, **Metaopiansäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Formel IX bzw. X (R und R' = CH<sub>3</sub>) (E I 484). *B.* Durch Erwärmen von 4.5-dimethoxy-phthalonsäurem Natrium mit 50%iger NaHSO<sub>3</sub>-Lösung, zuletzt auf dem Dampfbad (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1739). Durch Erwärmen von „Anilino-metaopiansäure“ (Syst. Nr. 1658) oder „p-Toluidino-metaopiansäure“ (Syst. Nr. 1689) mit verd. Salzsäure auf dem Dampfbad (F., P., *Soc.* 119, 1727, 1740). Durch Erhitzen von 5-Oxy-4-methoxy-2-formyl-benzoesäure mit Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (P., STOYLE, *Soc.* 123, 3173, 3176). — Krystalle (aus Wasser oder 50%iger Essigsäure). *F.*: 186—187° (F., P., *Soc.* 119, 1740). Leicht löslich in siedendem Aceton und Eisessig, sehr schwer in siedendem Methanol und kaltem Wasser (F., P., *Soc.* 119, 1727, 1740). — Geht beim Erhitzen auf 200—230° in Metaopiansäureanhydrid (Syst. Nr. 2552) über (F., P., *Soc.* 119, 1742). Beim Behandeln des Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid in siedendem Äther entsteht Metaopiansäure-methylester; beim Kochen der freien Säure mit Methanol erhält man Metaopiansäure-pseudomethylester (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  (Syst. Nr. 2552) (F., P., *Soc.* 119, 1728, 1741). Liefert beim Erhitzen mit Malonsäure in Pyridin bei Gegenwart von etwas Piperidin Metamekoninessigsäure (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  (Syst. Nr. 2625) (EDWARDS, *Soc.* 1926, 748). Bei der Einw. von Anilin in siedendem Wasser oder Methanol erhält man Anilino-metaopiansäure (F., P., *Soc.* 119, 1742).

Gibt mit Phenol und wenig konz. Schwefelsäure eine schwache kirschrote Färbung, die beim Erwärmen in Braun übergeht, bei Zugabe von Wasser entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, der sich in Natronlauge mit kirschroter Farbe löst (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1740). Eine Suspension in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (F., P.). Weitere Farbreaktionen: F., P. — Das gelbe Phenylhydrazon wird bei 185—190° plötzlich farblos und schmilzt dann bei 228° (F., P., *Soc.* 119, 1743; EDWARDS, P., STOYLE, *Soc.* 127, 198). Das Methylphenylhydrazon schmilzt bei 237° (F., P., *Soc.* 119, 1743). — AgC<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>. Krystalle (F., P.).

**Metaopiansäure-methylester** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CHO)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der Metaopiansäure mit überschüssigem Methyljodid in Äther (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1741). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 93—95°. Leicht löslich in Benzol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Löst sich in warmer verdünnter Natronlauge unter Verseifung.



**4. 5.6-Dioxy-2-formyl-benzoesäure** bzw. **3.6.7-Trioxy-phthalid**, **Noropiansäure** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Formel XI bzw. XII (R = H).

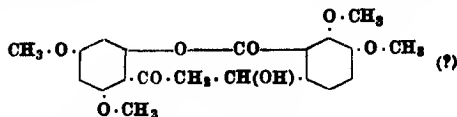
**5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure** bzw. **3-Oxy-6.7-dimethoxy-phthalid**, **Opiansäure** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Formel XI bzw. XII (R = CH<sub>3</sub>) (H 990; E I 484). *B.* Beim Kochen von Mekonin mit fein gepulvertem Mangandioxyd und 20%iger Schwefelsäure (EDWARDS, PERKIN, STOYLE, *Soc.* 127, 197). In geringer Menge bei der Hydrolyse von methyliertem Hemlock-Tannin (aus *Tsuga canadensis* Carr.) mit alkoh. Kalilauge unterhalb 60° (MANNING, NIERENSTEIN, *Soc.* 115 [1919] 672). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther + Alkohol: STEINER, *C. r.* 176' 245; *Bl. Soc. Chim. biol.* 6, 244; *C.* 1924 II, 1559. Ultraviolett-Fluoreszenzspektrum der Krystalle, der freien Säure und des Kaliumsalzes: BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 2182; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] 87, 114. Bei 18° lösen 100 Tle. trockener, reiner Äther 0,2133 Tle. Opiansäure (STOSIUS, *M.* 43, 45).

H 991, Z. 24, 26 und 27 v. o. statt „Soc. 1“ lies „Soc. 16“.

Opiansäure gibt beim Behandeln mit Acetylnitrat in Acetanhydrid Nitroopiansäure (S. 721), Nitroopiansäureacetat (Syst. Nr. 2552), Nitroopiansäureanhydrid (Syst. Nr. 2552; vgl. H 18, 167) und Nitroopiansäurenitrat (Syst. Nr. 2552) (WEGSCHEIDER, MÜLLER, *A.* 433, 38). Nitroopiansäureanhydrid hat auch in der von PRINZ (*J. pr.* [2] 24 [1881], 361) beim Behandeln von Opiansäure mit konz. Salpetersäure erhaltenen Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N (vgl. H 991) vorgelegen

(W., M.; FALTS, KLOIBER, *M.* 53/54, 625). Opiansäure gibt beim Erhitzen mit 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (vgl. H 991) und folgenden Ansäuern Hemipinsäure und Mekonin (RODIONOW, KANEWSKAJA, KUPINSKAJA, *B.* 62, 2565).

Bei der Kondensation mit 1 Mol Phenol in 73%iger Schwefelsäure wurden neben 6.7-Dimethoxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid (vgl. H 992) größere Mengen 6.7-Dimethoxy-3-[2-oxy-phenyl]-phthalid erhalten; bei der Kondensation von 2 Mol Opiansäure mit 1 Mol Phenol in 95%iger Schwefelsäure unterhalb 30° entsteht als Hauptprodukt 2.4-Bis-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-phenol (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2280, 2284, 2288, 2292). Gibt in 85%iger Schwefelsäure mit 1 Mol 2-Brom-phenol oder 2-Bromanisol quantitativ 6.7-Dimethoxy-3-[3-brom-4-oxy-phenyl]-phthalid bzw. 6.7-Dimethoxy-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-phthalid (BR., A., *Am. Soc.* 49, 2282, 2290), mit 4-Brom-phenol 6.7-Dimethoxy-3-[5-brom-2-oxy-phenyl]-phthalid (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 2791). Bei der Umsetzung von 2 Mol Opiansäure mit 1 Mol 2-Brom-phenol in 95%iger Schwefelsäure entsteht 6-Brom-2.4-bis-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-phenol (BR., A., *Am. Soc.* 49, 2285, 2293). Analoge Umsetzungen mit o-, m- und p-Kresol: BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, *Helv.* 3, 386; J., A., *Am. Soc.* 47, 2014; BR., A., *Am. Soc.* 49, 2282, 2291, 2292. Kondensation mit 4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther in 85%iger Schwefelsäure: PUNTAMBEKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 489; vgl. HELLER, *Z. ang. Ch.* 42, 172, 175. Opiansäure liefert bei der Umsetzung mit Phloracetophenon-2.4-dimethyläther (E II 8, 442) in alkal. Lösung 6.7-Dimethoxy-3-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenacyl]-phthalid (Syst. Nr. 2569), in gesättigter alkoholischer Salzsäure ein Lacton  $C_{26}H_{30}O_3$  (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2569) (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 113; *C.* 1928 I, 333). Bei der Kondensation mit Phloracetophenon-trimethyläther erhält man 6.7-Dimethoxy-3-[2.4.6-trimethoxy-phenacyl]-phthalid (Syst. Nr. 2569) (SH., SA.). Einw. von Acetylnitrat s. S. 719. Opiansäure liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und wasserfreier Oxalsäure auf 120° 6.7-Dimethoxy-3-[4-dimethyl-amino-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2644) (BR., Z.-R., *Helv.* 3, 386). Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in heißem Wasser (vgl. H 993; E I 484) entsteht zunächst das Phenylhydrazon, das jedoch rasch in 2-Phenyl-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) (Syst. Nr. 3636) übergeht (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1744).



Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 82, 396. Das Methylphenylhydrazon schmilzt bei 167° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1744).

**Opiansäureoxim-N-methyläther**  $C_{11}H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H) \cdot CH : N : (O) \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von Opiansäure mit N-Methyl-hydroxylaminhydrochlorid in verd. Kalilauge (BRADY, Mitarb., *Soc.* 1928, 536). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 180,5° (Zers.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: B., Mitarb., *Soc.* 1928, 533. — Bei kurzem Erhitzen auf 180° entsteht N-Methyl-hemipinimid. Gibt bei 3-stdg. Kochen mit Wasser hemipinsäures Methylamin und wenig N-Methyl-hemipinimid.

**Opiansäureoxim**  $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H) \cdot CH : N \cdot OH$  (H 993). Zur Konfiguration vgl. BRADY, Mitarb., *Soc.* 1928, 535. — Zur Bildung vgl. B., Mitarb. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum: B., Mitarb., *Soc.* 1928, 533. — Geht beim Behandeln mit Acetanhydrid in Anhydroopiansäureoxim (Syst. Nr. 4300) über.

**Opiansäureoxim-O-methyläther**  $C_{11}H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H) \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Opiansäure beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Kalilauge und vorsichtigem Zugeben von Dimethylsulfat unter Kühlung oder beim Behandeln mit O-Methyl-hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge (BRADY, Mitarb., *Soc.* 1928, 537). — Kristalle (aus Benzol + Petroläther oder aus Chloroform). F: 112°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: B., Mitarb., *Soc.* 1928, 533.

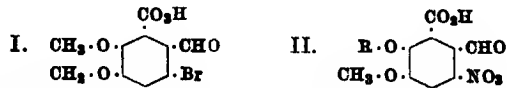
**Opiansäure-methylester**  $C_{11}H_{13}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 994; E I 484). Wird beim Kochen mit Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff nur wenig verändert (WEGSCHEIDER, MÜLLER, *A.* 483, 34 Anm. 4). Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Kalilauge bei 0° Opiansäure-pseudomethylester bzw. Opiansäure-pseudoäthylester (Syst. Nr. 2552) (RODIONOW, FEDOROWA, *B.* 59, 2950). Kondensiert sich mit 2 Mol Oxyhydrochinon-trimethyläther in 73%iger Schwefelsäure zu 3.4.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Oktamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester (S. 418) (SZÉKI, *B.* 62, 1375). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine äther. Lösung von Opiansäuremethylester und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester entsteht 6.7-Dimethoxy-3-[2-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-phthalid (Syst. Nr. 2626) (STOSRUS, *M.* 48, 45).

**Opiansäure-äthylester**  $C_{13}H_{17}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 994). Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Kalilauge bei 0° Opiansäure-pseudomethylester bzw. Opiansäure-pseudoäthylester (Syst. Nr. 2552) (RODIONOW, FEDOROWA, *B.* 59, 2951).

**Opiansäure - [2.4-dinitro-phenylester] - oxim**  $C_{10}H_{13}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH : N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ . B. Beim Behandeln von Opiansäureoxim mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Natriumäthylat-Lösung (BRADY, Mitarb., *Soc.* 1928, 535). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. — Gibt beim Verseifen mit 6n-Natronlauge auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-phenol und teerige Produkte.

„Opiansäureanhydrid“  $C_{20}H_{13}O_9 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle]_2 O$  s. Syst. Nr. 2552.

**3 - Brom - 5.6 - dimethoxy - 2 - formyl - benzoessäure, Bromopiansäure**  $C_{10}H_9O_5Br$ , Formel I (H 995; E I 485). Bei der Kondensation von 2 Mol Bromopiansäure mit 1 Mol o-Kresol in 95%iger Schwefelsäure unterhalb 30° entsteht 2-Oxy-3.5-bis-[4-brom-6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-toluol (Syst. Nr. 2843) (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2292).



**3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure, Methyläther-nitronopiansäure**  $C_9H_9O_5N$ , Formel II (R = H) (H 996). B. Beim Kochen von 4-Nitro-7-oxy-6-methoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552) mit Alkalilauge (WEGSCHEIDER, MÜLLER, A. 433, 41). — F: 201—202°. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung; auf Zusatz von etwas Soda tritt Farbvertiefung ein. — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung 4-Nitro-7-oxy-3.6-dimethoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552) (W., M., A. 433, 47). Bei längerem Aufbewahren des Monosilbersalzes mit Methyljodid in wasserfreiem Benzol erhält man 3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure-methylester(?) und wahrscheinlich etwas Nitroopiansäure (W., M., A. 433, 47). Das Disilbersalz liefert beim Behandeln mit Äthyljodid in Alkohol und folgenden Verseifen mit kalter konzentrierter Kalilauge 3-Nitro-5-methoxy-6-äthoxy-2-formyl-benzoessäure (W., M., A. 433, 45). Beim Kochen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad entsteht 4-Nitro-6-methoxy-3.7-diacetoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552) (W., M., A. 433, 42). — Monokaliumsalz  $KC_9H_8O_5N$ . Gelb. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen (W., M., A. 433, 46). — Dikaliumsalz  $K_2C_9H_7O_5N$ . Scharlachrot. Leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen (W., M., A. 433, 46). — Monosilbersalz  $AgC_9H_7O_5N$ . Hellgelb (W., M., A. 433, 46). — Disilbersalz. Grüngelb. Explosiv (W., M., A. 433, 46).

**3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoessäure, Nitroopiansäure**  $C_{10}H_9O_5N$ , Formel II (R =  $CH_3$ ) (H 996). Zur Darstellung durch Nitrierung von Opiansäure vgl. FALTIS, KLOIBER, *M.* 53/64, 625. — Kondensiert sich mit 1 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther in 85%iger Schwefelsäure zu 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2569) (SZÉKI, B. 62, 1375). Bei gelindem Erhitzen von 4 g Nitroopiansäure mit 10 g Acetanhydrid und 4 g Natriumacetat erhält man 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552); beim Kochen mit 20 g Acetanhydrid und 6 g Natriumacetat entsteht 4-Nitro-7-oxy-6-methoxy-3-acetoxy-phthalid (WEGSCHEIDER, MÜLLER, A. 433, 40).

**3-Nitro-5-methoxy-6-äthoxy-2-formyl-benzoessäure, Methyläther-äthyläther-nitronopiansäure**  $C_{11}H_{11}O_5N$ , Formel II (R =  $C_2H_5$ ). B. Durch Verseifung von 4-Nitro-6-methoxy-3.7-diäthoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552) (WEGSCHEIDER, MÜLLER, A. 433, 44). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-äthoxy-phthalid in Benzol bei 50° (W., M., A. 433, 44). Beim Behandeln des Disilbersalzes der 3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure mit Äthyljodid in Alkohol und Verseifen des Reaktionsproduktes mit kalter konzentrierter Kalilauge (W., M., A. 433, 45). — Krystalle (aus Wasser). F: 174—175°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff 3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure.

**3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure-methylester(?), Methyläther-nitronopiansäure-methylester(?)**  $C_{10}H_9O_5N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). B. Aus dem Monosilbersalz der 3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoessäure beim Behandeln mit Methyljodid in Benzol (WEGSCHEIDER, MÜLLER, A. 433, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Nadeln. F: 136—139°.

**3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoessäure-methylester**  $C_{16}H_{17}O_{10}N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 998; E I 485). Monoklin (v. LANG, A. 433, 43). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure oder bei Einw. von wenig Natriumäthylat-Lösung in Benzol bei 60° 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-äthoxy-phthalid (Syst. Nr. 2552); beim Behandeln mit einer größeren Menge Natriumäthylat-Lösung entsteht 4-Nitro-6-methoxy-3.7-diäthoxy-phthalid (WEGSCHEIDER, MÜLLER, A. 433, 43, 44).

**3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoessäure-äthylester**  $C_{16}H_{19}O_{10}N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 998; E I 486).

H 998, Z. 12 und 13 v. o. statt „Aus Opiansäurepseudocäthylester (Syst. Nr. 2552) (WEGSCHEIDER, SPÄTZ, M. 37 [1916], 300)“ lies „Aus Opiansäurecäthylester“.

5. **4,5-Dioxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-protocatechusäure, Isonoropiansäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel I (R = H).

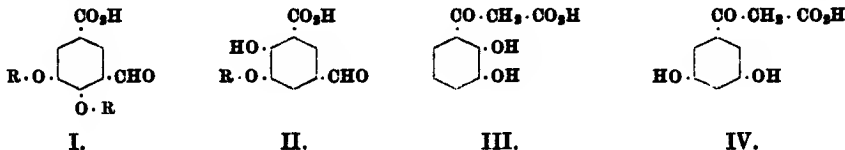
**4,5-Dimethoxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-veratrumssäure, Isoopiansäure**  $C_{10}H_{10}O_5$ , Formel I (R =  $CH_3$ ) (H 999). B. Beim Erwärmen von 5,6-Dimethoxy-3-cyan-benzaldehyd mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 195). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°.

**Methylester**  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 999). B. Beim Kochen von 5,6-Dimethoxy-3-cyan-benzaldehyd mit methylalkoholischer Schwefelsäure (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 195). — Nadeln (aus Wasser). F: 98—99°.

**4,5-Dimethoxy-3-formyl-benzonitril, 5,6-Dimethoxy-3-cyan-benzaldehyd, Isoopiansäure-nitril**  $C_{10}H_8O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CHO) \cdot CN$ . B. Durch Oxydation von 5,6-Dimethoxy-3-cyan-zimtsäure mit Permanganat in Sodalösung + Benzol (CHAKRAVARTI, PERKIN, *Soc.* 1929, 195). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°.

6. **5,6-Dioxy-3-formyl-benzoesäure**  $C_8H_6O_5$ , Formel II (R = H).

**6-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure**  $C_9H_8O_5$ , Formel II (R =  $CH_3$ ) (H 999). Zur Bildung beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure (Guajacoolcarbonsäure) mit Chloroform und Natronlauge vgl. PERKIN, STOYLE, *Soc.* 123, 3172, 3175. — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 272°. Löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.



7. **Oxy-oxo-carbonsäure**  $C_9H_8O_5 = (HO)_2C_7H_4O \cdot CO_2H$  (?).

**Säure**  $C_{10}H_{10}O_5$  aus Reiskeile, „ $\gamma$ -Säure“  $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_7H_4O \cdot CO_2H$  <sup>1)</sup>. Zur Konstitution vgl. SUZUKI, HAMAMURA, *Pr. Acad. Tokyo* § [1927], 522; *C.* 1928 I, 708. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Entsteht beim Kochen von „Bios“ (aus Reiskeile) mit 30%iger Natronlauge (S., H.; vgl. a. S., TAIRA, *J. chem. Soc. Japan* 45, 299; *Chem. Abstr.* 20 [1926], 2516). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 187—188° (Zers.). — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr entsteht Dihydro- $\gamma$ -säure  $C_{10}H_{14}O_5$  (F: 102°); liefert eine gegen Permanganat in alkal. Lösung beständige Dihydro-methyl- $\gamma$ -säure  $C_{11}H_{14}O_5$  vom Schmelzpunkt 105° und Dibrom-dihydro-methyl- $\gamma$ -säure  $C_{11}H_{12}O_5Br_2$  vom Schmelzpunkt 122°. Gibt beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol  $\gamma$ -Säure-oxim (?)  $C_{11}H_{13}O_5N$  (Tafeln; zersetzt sich bei 199—201°). Wird durch alkoh. Salzsäure in  $\gamma$ -Säure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_5$  (F: 86°) übergeführt. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat erhält man Methyl- $\gamma$ -säure  $C_{11}H_{13}O_5$  (F: 130°; gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Trimethylgallussäure) und Methyl- $\gamma$ -säure-methylester  $C_{12}H_{14}O_5$  (F: 100°). Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid in Natronlauge Äthyl- $\gamma$ -säure  $C_{12}H_{14}O_5$ , die durch Permanganat zu 3,5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzoesäure oxydiert wird. Gibt ein Benzoylderivat  $C_{11}H_{14}O_5$  vom Schmelzpunkt 216°. — Natriumsalz. Gelblichbraune Tafeln.

2. **Oxy-oxo-carbonsäuren**  $C_9H_8O_5$ .

1.  **$\beta$ -Oxo- $\beta$ -[2,3-dioxy-phenyl]-propionsäure, 2,3-Dioxy-benzoylessigsäure**  $C_9H_8O_5$ , Formel III.

**2,3-Dimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 2,3-Dimethoxy-benzoesäure-methylester mit Essigester, Natrium und etwas Natriummethylat (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 58). — Gelbliches Öl. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure 2,3-Dimethoxy-acetophenon.

<sup>1)</sup> Auf Grund der angegebenen Schmelzpunkte und Reaktionen liegt die Annahme nahe, daß in obiger Verbindung 4-Oxy-3,5-dimethoxy-zimtsäure (Sinapinsäure) (S. 354) vorgelegen haben könnte (BEILSTEIN-Redaktion). 4-Oxy-3,5-dimethoxy-hydrozimtsäure  $HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  schmilzt bei 102—103° (BREWER, COOKE, HIBBERT, *Am. Soc.* 70 [1948], 59), 3,4,5-Trimethoxy-hydrozimtsäure bei 100—102° (COOK, Mitarb., *Soc.* 1944, 324).

2.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[3.5-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dioxy-benzoylessigsäure  $C_9H_8O_5$ , Formel IV.

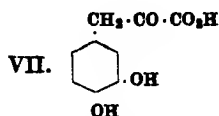
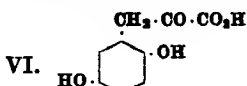
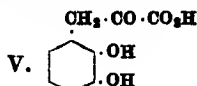
3.5-Dimethoxy-benzoylessigsäure-Äthylester  $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure-methylester mit Essigester. Natrium und etwas Natriumäthylat (MAUTNER, *J. pr.* [2] 107, 104; SONN, SCHEFFLER, *B.* 57, 960). — Gelbliches Öl, das erst unterhalb 0° zu Krystallen erstarrt (So., SCH.).  $Kp_{25}$ : 189—191° (So., SCH.). Leicht löslich (M.). — Wird durch siedende 25%ige Schwefelsäure in 3.5-Dimethoxy-acetophenon übergeführt (M.; ASAHINA, IHARA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 12; *C.* 1928 I, 1852). Gibt bei 10-stdg. Kochen mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung  $\alpha$ -[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-Äthylester (M.).

3.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2.3-dioxy-phenyl]-propionsäure, 2.3-Dioxy-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_5$ , Formel V.

2.3-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure, „o-Homoveratroylameisensäure“  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[2.3-dimethoxy-benzyliden]-oxazol-5) (Syst. Nr. 4300) mit verd. Kalilauge (SPÄTH, MOSERIG, *A.* 488, 140, 145). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung unter Kühlung 2.3-Dimethoxy-phenyllessigsäure.

4.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2.5-dioxy-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dioxy-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_5$ , Formel VI.

2.5-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei längerem Kochen von 2-Phenyl-4-[2.5-dimethoxy-benzyliden]-oxazol-5) (Syst. Nr. 4300) mit 10%iger Natronlauge (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 1482). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 166—170° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Aceton, schwer in Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit kalter alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 2.5-Dimethoxy-phenyllessigsäure. Liefert beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad 3-Oxy-2-[2.5-dimethoxy-benzyl]-chinoxalin (Syst. Nr. 3636).



$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[2.5-dimethoxy-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-2.5-dimethoxy-zimtsäure  $C_{11}H_{11}ON = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-4-[2.5-dimethoxy-benzyliden]-oxazol-5) (Syst. Nr. 4300) mit alkoh. Salzsäure oder verd. Natronlauge (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1928, 1481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid wieder in 2-Phenyl-4-[2.5-dimethoxy-benzyliden]-oxazol-5) über.

5.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-phenylbrenztraubensäure  $C_9H_8O_5$ , Formel VII.

4-Oxy-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[3-methoxy-4-acetoxy-benzyliden]-oxazol-5) (Syst. Nr. 4300) mit ca. 20%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom (KITASATO, *Acta phytoch.* 8, 217; *C.* 1927 II, 1964). — Gibt bei der Umsetzung mit Chlorameisensäure-Äthylester in verd. Natronlauge und nachfolgenden Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 3-Methoxy-4-carbäthoxyoxy-phenyllessigsäure.

3-Oxy-4-methoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-3-acetoxy-benzyliden]-oxazol-5) (Syst. Nr. 4300) mit ca. 20%iger Kalilauge im Wasserstoff-Strom (SPÄTH, LANG, *M.* 42, 279). — Flocken (aus Äther + Petroläther). F: 183—184,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung Homoisovanillinsäure (S. 268).

3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure, Homoveratroylameisensäure  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 999; E I 486). Darst. durch Kochen von 2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-benzyliden]-oxazol-5) mit 10%iger Natronlauge (H 999); HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* 125, 1693; SNYDER, BUCK, IDE, *Org. Synth.* 15 [1935], 33; Coll. Vol. II [1943], 335.

4-Methoxy-3-carbäthoxyoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{10}H_{10}O_5 = (C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzung von 3-Oxy-4-methoxy-phenylbrenztraubensäure mit Chlorameisensäure-Äthylester in 5%iger Kalilauge (SPÄTH, LANG,

M. 42, 280). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 143—146° (Zers.). — Liefert beim Aufbewahren mit 1,5 Mol Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung Carbäthoxy-homoisovanillinsäure (S. 269).

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-3-methoxy-zimtsäure  $C_{17}H_{18}O_5N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (E I 486). B. Aus 2-Phenyl-4-[3-methoxy-4-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) durch Einw. von Natronlauge (SUGRI, C. 1921 III, 104). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214—215° (Zers.) (WASSER, *Helv.* 8, 122). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol (S.). Löst sich in ca. 10 Tln. siedendem absolutem Alkohol; löslich in 2n-Natronlauge und in verd. Sodablösung mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure verschwindet; löslich in warmer Natriumacetat-Lösung mit gelber Farbe, die beim Erkalten verblaßt und beim Erwärmen wieder erscheint (W.). — Nimmt in alkoh. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei 70° nur wenig Wasserstoff auf; die Reaktionslösung enthält Benzoesäureäthylester (W.).

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[3-oxy-4-methoxy-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-3-oxy-4-methoxy-zimtsäure  $C_{17}H_{18}O_5N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-3-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit 15%iger Natronlauge (SPÄTH, LAW, M. 42, 279). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 213,5—215,5° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester bzw.  $\alpha$ -Benzamino-3,4-dimethoxy-zimtsäure-methylester  $C_{19}H_{20}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 1000). Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel in Methanol  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -[3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 399805; C. 1925 I, 303; *Frdl.* 14, 1313).

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-3-methoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{19}H_{20}O_5N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-4-[3-methoxy-4-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit alkoh. Schwefelsäure (HARRINGTON, McCARTNEY, *Biochem. J.* 21, 855; H., *Biochem. J.* 22, 407). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 129° (H.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Acetanhydrid in Wasserstoff-Atmosphäre 3,4-Dioxy-phenylalanin (Syst. Nr. 1912) (H., McC.).

6-Brom-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{11}O_5Br = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . F: 217° (GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4 [1929], 167).

2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure  $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[2-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-oxazolone-(6) (Syst. Nr. 4300) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100°, neben dem entsprechenden Äthylester und anderen Produkten (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323). Aus dem Äthylester durch Behandeln mit ca. 10 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (A., P.). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 172°.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[2-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure bzw. 2-Nitro- $\alpha$ -benzamino-3,4-dimethoxy-zimtsäure  $C_{19}H_{20}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (E I 487). Zur Bildung aus 2-Phenyl-4-[2-nitro-3,4-dimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) vgl. GULLAND, *Mitarb.*, Soc. 1929, 2924, 2932; AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323. — Farblose Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 224—225° (Zers.) (G., *Mitarb.*). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser (G., *Mitarb.*). — Ist gegen siedende konzentrierte Salzsäure beständig (G., *Mitarb.*).

2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim  $C_{11}H_{11}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . F: 156—157° (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323). — Liefert beim Erhitzen auf 150—160° 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzoylanid (S. 270).

2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von 2-Phenyl-4-[2-nitro-3,4-dimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323). — Gelbe Prismen. F: 109°.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[2-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester bzw. 2-Nitro- $\alpha$ -benzamino-3,4-dimethoxy-zimtsäure-äthylester  $C_{19}H_{20}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C:(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $(CH_2 \cdot O)_2C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 149° (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323).



**2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester-oxim**  $C_{13}H_{16}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 108° (AVENARIUS, PSCHORR, B. 62, 323).

**$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[5-nitro-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure** bzw. **5-Nitro- $\alpha$ -benz-amino-4-oxy-3-methoxy-zimtsäure**  $C_{17}H_{16}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(NO_2) \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[5-nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit 2% iger Sodaaflösung (SOHN, B. 58, 1108). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 233°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol.

**6-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{11}H_{11}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 6-Nitro-homoveratrol (E II 6, 869) mit Diäthylloxalat in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Benzol + Äther auf 35–40° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (OXFORD, RÄPER, Soc. 1927, 418; CALLOW, GULLAND, HAWORTH, Soc. 1929, 662). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 193–194°; zersetzt sich bei 197° unter Gasentwicklung (O., R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Eisessig (O., R.). Löslich in wäbr. Natronlauge mit tiefvioletter Farbe, die bei längerem Aufbewahren verschwindet (O., R.). Die wäbrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünschwarze Färbung, die von Essigsäure nicht verändert, von verd. Mineralsäuren zerstört wird (O., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Medium 6-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyleisigsäure (O., R.; C., G., H.). Beim Erwärmen mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak auf dem Wasserbad erhält man 5,6-Dimethoxy-indol-carbonsäure-(2) (O., R.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 170° (Zers.) (O., R.).

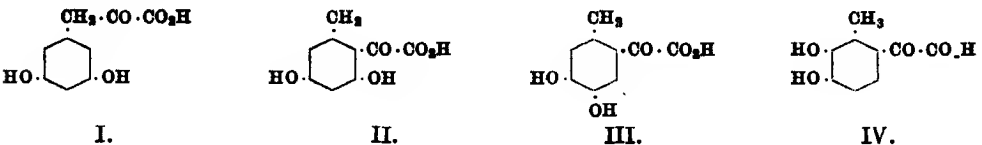
**6.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[3,5-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3,5-Dioxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_9H_7O_5$ , Formel I.

**3,5-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{11}H_{11}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch längeres Erhitzen von 2-Phenyl-4-[3,5-dimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit 10% iger Natronlauge (MAUTNER, J. pr. [2] 110, 127). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei Zimmertemperatur 3,5-Dimethoxy-phenyleisigsäure.

**7. 4,6-Dioxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure, 4,6-Dioxy-2-methyl-benzoyl-ameisensäure**  $C_9H_7O_5$ , Formel II.

**4,6-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure, Dimethyläther-orylglyoxyssäure**  $C_{11}H_{11}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des Methylesters (s. u.) mit 5% iger Natronlauge (KARBER, FERLA, Helv. 4, 211). — Nadeln (aus Benzol). F: 138–139°.

**4,6-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure-methylester**  $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-4-methyl-cumarandion beim Schütteln mit Dimethylsulfat und ziemlich starker Natronlauge (KARBER, FERLA, Helv. 4, 211). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 73–74°.



**8. 4,5-Dioxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure, 4,5-Dioxy-2-methyl-benzoyl-ameisensäure**  $C_9H_7O_5$ , Formel III.

**4,5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure**  $C_{11}H_{11}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$  (E I 487). Zur Bildung aus 4,5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon. vgl. a. FARGHER, PERKIN, Soc. 119, 1734; KUBOTA, P., Soc. 123, 2098. — F: 155° (F., P.). — Das Anilinsalz geht beim Kochen mit Xylol in [4,5-Dimethoxy-2-methyl-benzyliden]-anilin (Syst. Nr. 1604) über (K., P., Soc. 123, 2099, 2109). — Das Anilinsalz schmilzt bei 117°, das Phenylhydrazon bei 196° (Zers.) (K., P.).

**4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure**  $C_{13}H_{14}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Neben 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzoesäure beim Erwärmen von 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-acetophenon (E II 8, 307) mit sodaalkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbad (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, Ar. 1925, 604). — Nadeln (aus 30% iger Essigsäure). F: 75–77°. — Gibt beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzoesäure.

Semicarbazon der 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure und 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid unter Zusatz von Natriumacetat in Wasser (KUBODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2109). — Krystallkrusten (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 220° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Ammoniak und Hinterlassung gelber, bei 228° schmelzender Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser. — Semicarbazidsalz  $C_{12}H_{14}O_5N_2 + CH_5ON_3$ . *F:* 125° (K., P., *Soc.* 123, 2108). Leicht löslich in heißem Wasser.

4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure-methylester  $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure mit Methylalkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KUBODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2106). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). *F:* 98—99°. Schwer löslich in Petroläther.

4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure-methylester  $C_{13}H_{16}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure und Methyljodid (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, *Ar.* 1925, 604). — Krystalle (aus absol. Methanol). *F:* 108—109°.

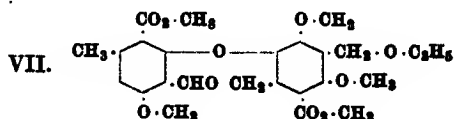
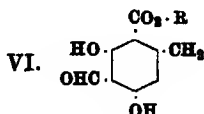
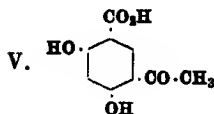
9. 3.4-Dioxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure, 3.4-Dioxy-2-methyl-benzoyl-ametensäure  $C_9H_8O_5$ , Formel IV auf S. 725.

3.4-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxyssäure  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon (E II 8, 307) mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 1925, 576, 596). — *F:* 130—135°. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung 2-Methyl-veratrumsäure (S. 272).

10. 4.6-Dioxy-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure, 4.6-Dioxy-acetophenon-carbonsäure-(3), Resacetophenon-carbonsäure-(5)  $C_9H_8O_5$ , Formel V (H 1000). *B.* Neben dem Methylester beim Erhitzen von Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylester-phenylhydrazon mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* 59, 2969).

4.6-Dioxy-3-acetyl-benzoesäure-methylester, Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylester  $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (H 1000). *F:* 123° (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* 59, 2969).

11. 4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoesäure, Hämatommsäure  $C_9H_8O_5$ , Formel VI (R = H). Zur Konstitution vgl. PFAU, *Helv.* 9, 658; 16 [1933], 282; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 130. Zur Bezeichnung Hämatommsäure vgl. HESSE, *B.* 30 [1897], 360. — *B.* Aus Atranorin (S. 727) durch Erhitzen mit 23%iger Kalilauge in Stickstoff-Atmosphäre (SCHÖPF, HEUCK, DUNTZE, *A.* 491 [1931], 249). Aus dem Äthylester durch Verseifen mit Schwefelsäure (PFAU, *Helv.* 16 [1933], 285). — Nadeln (aus 40%igem Alkohol oder aus 80—90%iger Essigsäure). *F:* 172—173° (korr.) (PFAU), 179—181° (SCH., H., D.).



4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoesäure-methylester, Hämatommsäure-methylester Hämatominsäure  $C_{10}H_{10}O_5$ , Formel VI (R =  $CH_3$ ). *B.* Beim Erhitzen von Atranorin (S. 727) mit Methanol im Rohr auf 150° in Gegenwart einer Spur Alkali, neben 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (ZOFF, *A.* 288 [1895], 46; HESSE, *B.* 30 [1897], 360; *J. pr.* [2] 57 [1898], 290; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131, 133). — Nadeln (aus Methanol). *F:* 147° (H.), 146—147° (Z.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Methanol; löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelbgrüner Farbe (Z.). Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung braunrot (H.).

4.6.5'-Trimethoxy-2.3'-dimethyl-5-äthoxymethyl-6'-formyl-diphenyläther-dicarbon-säure-(3.2')-dimethylester  $C_{23}H_{20}O_{10}$ , Formel VII. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, ASANO, *B.* 66 [1933], 894. — *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und 33%iger Kalilauge auf eine Suspension von Cetrarsäure, Cetrarsäure-monomethyläther-methylester oder Cetrarsäure-dimethyläther-methylester (Syst. Nr. 2904) in Kaliumdicarbonat-Lösung oder Wasser bei 60° bis 80° (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 58/54, 942, 944). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 99° (K., K.). Fällt aus Lösungen leicht amorph aus (K., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol,

schwer in Petroläther (K., K.). Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung gibt mit Eisenchlorid ein bräunliches amorphes Eisensalz (K., K.).

Oxim  $C_{22}H_{23}O_{10}N = (HO \cdot N : CH)(CH_3 \cdot O_2C)C_2H(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6(O \cdot CH_3)_2(CH_2)(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot CH_3)$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 174—175° (KOLLER, KRAKAUER, *M.* 58/54, 945).

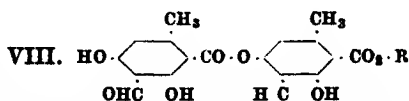
**4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoessäure-äthylester, Hämatommsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_6$ , Formel VI ( $R = C_2H_5$ ). *B.* Beim Erhitzen von Atranorin (s. u.) mit Alkohol im Rohr auf 150° in Gegenwart einer Spur Alkali, neben 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-methylester (ZOFF, *A.* 288 [1895], 44; HESSE, *B.* 30 [1897], 360, 1985; *J. pr.* [2] 57 [1898], 291; PFAU, *Helv.* 9, 668; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131; vgl. PATERNÖ, OGLIALORO, *G.* 7 [1877], 190). — Blaußgelbe Nadeln (aus Alkohol) (PF., *Helv.* 9, 654 Anm. 4). F: 111° bis 112° (PF.), 113° (H.), 113—114° (Z.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in siedendem Wasser (Z.; H.). Löst sich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe (Z.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol in Rotbraun übergeht (Z.; H.; PF.). — Geht allmählich beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 150° (H.), rasch beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (PF.) unter Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung in Atranol (E II 8, 304) über.

**4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoessäure-propylester, Hämatommsäure-propylester, Ommatinsäure**  $C_{11}H_{13}O_6$ , Formel VI ( $R = CH_2 \cdot C_2H_5$ ). *B.* Beim Erhitzen von Atranorin (s. u.) mit Propylalkohol im Rohr auf 150° in Gegenwart einer Spur Alkali (ZOFF, *A.* 288 [1895], 48; vgl. CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131). — Prismen (aus Propylalkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkalilauge, schwer in Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe.

**4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoessäure-isoamylester, Hämatommsäure-isoamylester**  $C_{14}H_{17}O_6$ , Formel VI ( $R = C_6H_{11}$ ). *B.* Neben 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoessäure-methylester beim Erhitzen von Atranorin (s. u.) mit Isoamylalkohol im Rohr auf 150° in Gegenwart einer Spur Alkali (HESSE, *J. pr.* [2] 57 [1898], 292; vgl. CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131). — Nadeln (aus Methanol). F: 54°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

**4.6-Dioxy-2-methyl-5-formyl-benzoessäure-**  
**[3-oxy-2.5-dimethyl-4-carboxy-phenylester], Atranorinsäure, Atrinsäure**  $C_{19}H_{19}O_8$ , Formel VIII

( $R = H$ ). *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von Atranorin (s. u.) in verd. Essigsäure bei 80° (HESSE, *B.* 30 [1897], 359; *J. pr.* [2] 57 [1898], 293). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 157°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Äther. Sehr leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat- und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine braunrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150°  $\beta$ -Orcin (E II 6, 891), Atranol (E II 8, 304) und Kohlendioxyd.



**Atranorinsäure-methylester, Atranorin, Atranorsäure, Usnarin, Parmelin**  $C_{19}H_{19}O_8$ , Formel VIII ( $R = CH_3$ ). Zur Konstitution vgl. PFAU, *Helv.* 9, 658; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131. — *V.* Findet sich in vielen Flechten, z. B. in *Evernia vulpina* L. (HESSE, *B.* 30 [1897], 1986; *J. pr.* [2] 57 [1898], 244; vgl. MÖLLER, STROCKER, *A.* 113 [1860], 77; SPIEGEL, *A.* 219 [1833], 5), *Stereocaulon vesuvianum* Pers. (PATERNÖ, *G.* 10 [1880], 158; COPPOLA, *G.* 12 [1882], 20); ZOFF, *A.* 288 [1895], 60), *Cladonia rangiformis* Hoffm. (PA., *G.* 12, 256; Z., *A.* 288 [1895], 63; H., *J. pr.* [2] 57 [1898], 274), *Parmelia perlata* (L.) Ach. (H., *A.* 284 [1895], 174; B., 30 [1897], 359; *J. pr.* [2] 57 [1898], 410 Anm. 2; 62 [1900], 454; 68 [1903], 44; Z., *A.* 295 [1897], 280), *Lecanora atra* (Huds.) Ach. (PA., OGLIALORO, *G.* 7 [1877], 189; Z., *A.* 295 [1897], 258), *Haematomma coccineum* Dicks. (Z., *A.* 288 [1895], 40), *Usnea hirta* L. (H., *J. pr.* [2] 57 [1898], 243; 73 [1906], 124; Z., *A.* 327 [1903], 331). Über weitere Vorkommen von Atranorin in Flechten vgl. W. ZOFF, *Die Flechtenstoffe* [Jena 1907]; O. HESSE in E. ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. VII [Berlin 1912], S. 59; W. BRINGER in E. ABDERHALDEN, *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, 1. Abteilung, Teil 10 [Berlin-Wien 1923], S. 276; W. THIES in G. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Bd. III, 1. Hälfte [Wien 1932], S. 437; PFAU, *Helv.* 9, 650 Anm. 4; ASAHINA, Mitarb., *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 48; C. 1926 II, 2729; A., HAYASHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 154; C. 1929 I, 762. — Isolierung aus *Evernia prunastri* (L.) Ach. erfolgt durch Auskochen mit alkoholfreiem Äther, Verdampfen des Äthers und Kochen des Rückstandes mit Chloroform (PFAU, *Helv.* 9, 659; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131). Wurde von ZOFF (*A.* 295 [1897], 286) in verhältnismäßig guter Ausbeute (etwa 3%) aus *Parmelia furfuracea* (L.) Ach. isoliert. Zur

Isolierung aus Flechten vgl. ferner O. HESSE in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Band VII [Berlin 1912], S. 33, 60; H., *J. pr.* [2] 57 [1898], 281; 58 [1898], 467. Zur Trennung von Usninsäure vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 58 [1898], 481; 92 [1915], 431; ASAHINA, TUKAMOTO, *B.* 66 [1933], 1256. Trennung von Chloratranorin<sup>1)</sup>: C., R., St.; PFAU, *Helv.* 17 [1934], 1321, 1325; vgl. a. KOLLER, PÖPL, *M.* 64 [1934], 108, 129.

Prismen (aus Chloroform). Blaugelb (PFAU, *Helv.* 9, 654 Anm. 4). Rhombisch bipyramidal (SCACCOHL, *G.* 12 [1882], 22; LÜDDECKE, *A.* 288 [1895], 42; KAPPEN, *Z. Kr.* 37 [1903], 162; vgl. P. GROTH, Chemische Krystallographie [Leipzig 1906—1919], Bd. V, S. 482). Feuchtes Atranorin krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol Wasser (CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 132). F: 196—197° (C., R., St.; PFAU, *Helv.* 17 [1934], 1321). Atranorin ist beim Erwärmen in kleinen Mengen sublimierbar (PATERNO, OGLIALORO, *G.* 7 [1877], 189; HEYL, KNEIP, *Apoth.-Ztg.* 29 [1914], 565). Sehr schwer löslich in Alkohol und Petroläther, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und siedendem Xylol (P.A., O.; P.A., *G.* 12 [1882], 256; ZOFF, *A.* 288 [1895], 43). Löst sich in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt (P.A., O.; P.A.; Z.). Unlöslich in Alkalidicarbonat-Lösungen (HESSE, *J. pr.* [2] 57, 283). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Z., *A.* 288, 44). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas Eisenchlorid dunkelbraunrot bis purpurrot (HESSE, *A.* 284 [1895], 174; Z., *A.* 288, 44).

Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° (PATERNO, *G.* 12 [1882], 257; HESSE, *J. pr.* [2] 57 [1898], 284), besser bei längerem Kochen mit Wasser (PFAU, *Helv.* 9, 660), beim Erwärmen mit Sodaaugabe (H., *J. pr.* [2] 57, 436; vgl. H., *A.* 284 [1895], 188) oder beim Kochen mit Eisessig (H., *J. pr.* [2] 57, 284, 289; Pr., *Helv.* 9, 660) Atranol (E II 8, 304), 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester (S. 285) und Kohlendioxyd. Gibt beim Erhitzen mit 23%iger Kalilauge auf 100° Hämatomsäure (S. 726), Atranol und  $\beta$ -Orcin (SCHÖRF, HEUCK, DUNTZE, *A.* 491 [1931], 249). Beim Kochen mit Barytwasser wurden Atranol,  $\beta$ -Orcin, Methanol und Kohlendioxyd erhalten (H., *J. pr.* [2] 57, 288; vgl. P.A., *G.* 12, 258; Pr., *Helv.* 9, 654 Anm. 5). Beim Eindunsten einer Lösung von Atranorin in verd. Essigsäure bei 80° erhält man Atranorinsäure (S. 727) (HESSE, *B.* 30 [1897], 359; *J. pr.* [2] 57 [1898], 293). Beim Erhitzen von Atranorin mit Alkoholen im Rohr auf 150° in Gegenwart einer Spur Alkali entstehen die entsprechenden Ester der Hämatomsäure (S. 726, 727) neben 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester (ZOFF, *A.* 288 [1895], 44; H., *B.* 30, 360, 1985; *J. pr.* [2] 57, 291; Pr., *Helv.* 9, 668; CURD, ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* 1933, 131; vgl. PATERNO, OGLIALORO, *G.* 7 [1877], 190). Atranorin liefert beim Erwärmen mit Anilin in Äther Atranorin-anil (Syst. Nr. 1658); beim Kochen mit 1 Mol Anilin in absol. Alkohol erhält man 4,6-Dioxy-2,5-dimethyl-benzoesäure-methylester und das Anil des Hämatomsäureäthylesters; mit Anilin und siedendem Methanol entsteht das Anil des Hämatomsäuremethylesters (ASAHINA, HAYASHI, *C.* 1929 I, 762; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 2982).

### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$ .

1. **3-Oxo-3-[2,4-dioxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1)**,  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[2,4-dioxy-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -[2,4-dioxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch eine Lösung von Bernsteinsäuredinitril und Resorcin in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit siedendem Wasser (MURAI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 129; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 15, 676; *C.* 1926 II, 1853; 1927 I, 1156). Beim Kochen von „Succinylfluorescein“ (Syst. Nr. 2831) mit konz. Kalilauge (BRIGGS, POPE, *Soc.* 123, 2938). — Nadeln (aus Wasser). F: 205° (B., P.), 199—200° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Äther, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol (B., P.). Gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung (B., P.). — Natriumsalz  $NaC_{10}H_9O_5 + 3H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (M.). — Silbersalz  $AgC_{10}H_9O_5$ . Nadeln (aus Wasser) (B., P.).



$\beta$ -[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 1001).

H 1001, Z. 7 v. u. statt „Syst. Nr. 2827“ lies „Syst. Nr. 2624“.

$\beta$ -[2,4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H 1001; E I 487). B. Beim Behandeln von  $\beta$ -[2,4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MURAI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 130; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.*

<sup>1)</sup> Das nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] aus Flechten isolierte Chloratranorin schmilzt bei 208—208,5° (PFAU, *Helv.* 17 [1934], 1321, 1325), 208° (Zers.) (KOLLER, PÖPL, *M.* 64 [1934], 127, 129).

15, 677; C. 1926 II, 1853; 1927 I, 1156; vgl. DALAL, NARGUND, C. 1939 II, 386). Zur Bildung aus Bernsteinäureanhydrid und Resorcindimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H 1001, 1002) vgl. noch RICE, *Am. Soc.* 50, 230. — F: 148° (D., N.; vgl. M.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R.).

$\beta$ -[2.4-Dibenzoyloxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{24}H_{18}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von  $\beta$ -[2.4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MURAI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 130; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 15, 677; C. 1926 II, 1853; 1927 I, 1156). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 146—147°.

Oxim der  $\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{13}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus verd. Methanol). F: 155—156° (MURAI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 131; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 15, 678; C. 1926 II, 1853; 1927 I, 1156).

$\beta$ -[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$  (H 1002).

H 1002, Z. 16 v. o. statt „*Syst. Nr. 2827*“ lies „*Syst. Nr. 2624*“.

$\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$  (H 1002). B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (RICE, *Am. Soc.* 50, 231). — Methanolhaltige Nadeln (aus Methanol) vom Schmelzpunkt 49°; trübt sich beim Aufbewahren und schmilzt dann bei 58—59°. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Chloroform unter Eiskühlung  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester.

$\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RICE, *Am. Soc.* 50, 232). — Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 44°; trübt sich allmählich beim Aufbewahren und schmilzt dann bei 68,5°.

$\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{13}H_{12}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von  $Na_2S_2O_4$  auf  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure in Eiswasser (RICE, *Am. Soc.* 50, 231). Durch Verseifung des Methylesters (R.). — Krystalle (aus Methanol). F: 187°.

$\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{13}H_{12}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . B. Durch Reduktion von  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit  $Na_2S_2O_4$  in eiskaltem Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 232). — Nadeln (aus Methanol). F: 117°.

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{13}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 50, 230). — Nadeln (aus Eisessig oder Methanol). F: 165° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig auf dem Wasserbad  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (R., *Am. Soc.* 50, 230). Beim Schütteln mit Sodalösung entsteht  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 50, 234). Gibt beim Behandeln mit eiskalter Natriummethylat-Lösung  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (S. 749) (R., *Am. Soc.* 50, 234).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{13}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester und 2 Mol Brom in Chloroform unter Eiskühlung (RICE, *Am. Soc.* 50, 231). — Krystalle (aus Methanol). F: 103°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (R., *Am. Soc.* 50, 231).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{12}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (RICE, *Am. Soc.* 50, 232). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114,5°.

$\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{13}H_{10}O_5Br_3 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure und Brom in Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 50, 1490). — Chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 177,5°; verliert beim Aufbewahren allmählich das Krystallchloroform und schmilzt dann bei 184,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Eisessig oder bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung höherschmelzende und niedrigerschmelzende  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 733). Gibt bei kurzer Einw. von sehr verdünnter methylalkoholischer bzw. äthylalkoholischer Kalilauge geringe Mengen  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 751) bzw.  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{12}H_{11}O_5Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2 C_6H_4Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Form vom Schmelzpunkt 150,5°. *B.* Neben geringeren Mengen der Form vom Schmelzpunkt 149—150° beim Behandeln von  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit Brom in Chloroform; Trennung der Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 1484). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 150,5°. Ein Gemisch der beiden Isomeren schmilzt bei 127°.

b) Form vom Schmelzpunkt 149—150°. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 149—150° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1484).

Das Gemisch der beiden Isomeren gibt mit alkal. Reagentien die gleichen Produkte wie die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 150,5° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1485). Es liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge höherschmelzenden  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751) sowie geringe Mengen  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 751) und  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure. Gibt bei 5 Min. langem Kochen mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (S. 752), bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen höherschmelzenden  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester. Kocht man längere Zeit mit einem großen Überschuß von Natriummethylat-Lösung, so erhält man  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure und etwas  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure. Beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Methanol erhält man höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 733, 734).

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{13}O_5Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2 C_6H_4Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

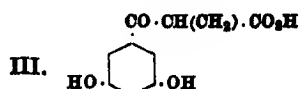
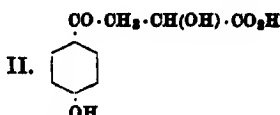
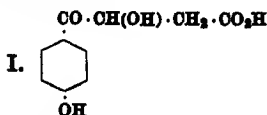
a) Höherschmelzende Form. *B.* In geringer Menge neben der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln von  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester mit Brom in Chloroform; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (RICE, *Am. Soc.* 50, 1488). — *F.*: 160—161°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — *F.*: 141° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1488).

Das Gemisch der Isomeren liefert beim Kochen mit ca. 2 Mol Natriumäthylat-Lösung  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester (S. 751) und  $\alpha$ - $\alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester (S. 752); letztere Verbindung entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natriumäthylat in absolut wasserfreiem Medium ausschließlich, bei Verwendung von nicht ganz wasserfreiem Alkohol jedoch neben  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489). Das Estergemisch gibt beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Alkohol höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester (S. 734).

2. 2-Oxy-3-oxo-3-[4-oxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\gamma$ -[4-oxy-phenyl]-buttersäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_6$ , Formel I.

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -anisoyl-propionsäure  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure mit 10%iger Sodälösung (RICE, *Am. Soc.* 46, 219). — Nadeln (aus Chloroform oder Wasser). *F.*: 120—121°. Sehr leicht löslich in Methanol, Wasser, siedendem Äther und Chloroform.



3. 1-Oxy-3-oxo-3-[4-oxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -oxo- $\gamma$ -[4-oxy-phenyl]-buttersäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_6$ , Formel II.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anisoyl-propionsäure  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Verseifung von gelbem oder farblosem  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure-methylester (S. 690) mit siedender verdünnter Salzsäure oder mit kalter konzentrierter Salzsäure (RICE, *Am. Soc.* 46, 218, 219). Beim Kochen von  $\beta$ -Anisoyl-acrylsäure mit verd. Salzsäure (R.). — Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 122°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, siedendem Wasser und heißem Chloroform.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-äthoxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{13}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure oder ihrem gelben oder farblosen Methylester beim Kochen mit verd. Salzsäure, neben anderen Produkten (RICH, *Am. Soc.* 46, 2323). — Krystalle (aus Chloroform oder Wasser). F: 132°. Löslich in Alkohol, heißem Chloroform und warmem Wasser, schwer löslich in Äther.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-phenoxy-benzoyl]-propionsäure (?)  $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (?). *B.* In geringer Menge beim Kochen von  $\beta$ -[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure mit verd. Salzsäure (RICH, *Am. Soc.* 48, 272). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Wasser.

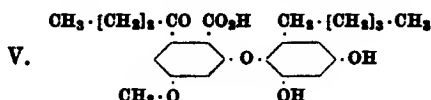
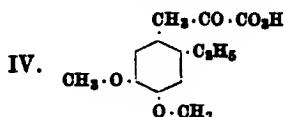
4. 1-Oxo-1-[3,5-dioxy-phenyl]-propan-carbonsäure-(2),  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[3,5-dioxy-phenyl]-isobuttersäure,  $\alpha$ -[3,5-Dioxy-benzoyl]-propionsäure  $C_{15}H_{10}O_5$ , Formel III.

$\alpha$ -[3,5-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 3,5-Dimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 107, 105). — Öl. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure 3,5-Dimethoxy-propiofenon (M.). Gibt beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 3,5-Dimethoxy-1-propyl-benzol (SONN, SCHEFFLER, *B.* 57, 960).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{12}O_5$ .

$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[4,5-dimethoxy-2-äthyl-phenyl]-propionsäure, 4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyl-brenztraubensäure  $C_{12}H_{16}O_5$ , Formel IV. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[4,5-dimethoxy-2-äthyl-benzyliden]-oxazolone (5) (Syst. Nr. 4300) mit ca. 23%iger Kalilauge (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2925). — Bläugelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. — Gibt bei der Oxydation mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in verd. Natronlauge bei 0° 4,5-Dimethoxy-2-äthyl-phenyllessigsäure.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4,5-dimethoxy-2-äthyl-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino-4,5-dimethoxy-2-äthyl-zimtsäure  $C_{22}H_{24}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[4,5-dimethoxy-2-äthyl-benzyliden]-oxazolone (5) mit 1%iger Kalilauge (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* 1928, 2925). — F: 212°.



5. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{13}H_{14}O_5$ .

4-Methoxy-6-[4,6-dioxy-2-n-amyli-phenoxy]-2-n-valeryl-benzoesäure, 4,6'-Dioxy-5-methoxy-2'-n-amyli-3-n-valeryl-diphenyläther-carbonsäure-(2), Lobarol, „Usnetol“<sup>1)</sup>  $C_{24}H_{30}O_7$ , Formel V. Zur Bezeichnung Lobarol vgl. W. ZOFF, Die Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 277. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASAHINA, NONOMURA, *B.* 68 [1935], 1698; A., YASUE, *B.* 69 [1936], 644; 70 [1937], 206. — *B.* Beim Kochen von Lobarsäure (Syst. Nr. 2903) mit Barytwasser oder 10%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HESSE, *J. pr.* [2] 62 [1900], 461; A., N., *B.* 68, 1702). — Krystalle (aus Benzol). F: 166° (H.), 168° (A., N.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). Die alkoh. Lösung gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk eine Färbung (A., N.).

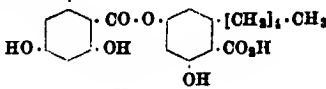
6. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{18}O_5$ .

4,6-Dioxy-2-[ $\beta$ -oxo-n-heptyl]-benzoesäure-[5-oxo-4-carboxy-3-n-amyli-phenylester], Olivetersäure<sup>2)</sup>  $C_{28}H_{38}O_8$ , Formel VI auf S. 732. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, ASANO, *B.* 65 [1932], 476; ASAHINA, FUJIKAWA, *B.* 67 [1934], 164; 68 [1935], 2026; ASAHINA, NOGAMI, *B.* 68, 77. — *V.* In

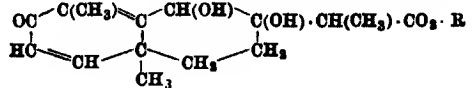
<sup>1)</sup> In der neueren Literatur hat sich nach dem Vorgang von SCHÖPF, HUCK (A. 459, 238, Anm. 1) die Bezeichnung Usnetol für ein Umwandlungsprodukt der Usninsäure (Syst. Nr. 2843) durchgesetzt.

<sup>2)</sup> Die von HESSE (*J. pr.* [2] 68 [1903], 48; 88 [1911], 49; 94 [1916], 228) unter diesem Namen beschriebene Verbindung dürfte nach Zusammensetzung und Eigenschaften nicht mit der Säure von ZOFF und ASAHINA identisch gewesen sein; vgl. ASAHINA, ASANO, *B.* 65 [1932], 475.

den Flechten *Evernia furfuracea* var. *olivetorina* (*Pseudevernia olivetorina*) (ZOFF, A. 318 [1900], 342; *Beihefte zum botanischen Zentralblatt* 14 [1903], 1. Heft, S. 112; vgl. Z., A. 297 [1897], 304; HESSE, J. pr. [2] 68 [1903], 19, 23) und *Parmelia olivetorum* Nyl. (Z., A. 321 [1902], 55; ASAHINA, FUJIKAWA, B. 68 [1935], 2026; vgl. Z., A. 297 [1897], 277). — Nadeln (aus Benzol). F: 141—142° (Z., A. 318, 343), 151° (ASAHINA, ASANO, B. 65, 478). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (Z., A. 318, 343; A., A.). — Wird beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 150° oder beim Kochen mit Ameisensäure in Olivetol<sup>1)</sup> (5-n-Amyl-resorcin), Olivetonid<sup>1)</sup> (6.8-Dioxy-3-n-amylicoumarin) und Kohlendioxyd gespalten (A., A.; vgl. Z., A. 318, 344). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit Chlorkalk eine blutrote Färbung (Z., A. 318, 343; A., A., B. 65, 478). Färbt sich beim Eintragen in Barytwasser erst allmählich citronengelb, dann grün (A., A.; vgl. Z., A. 318, 343; 321, 57). Gibt beim Kochen mit Kalilauge und etwas Chloroform eine blutrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser grünlich fluoresciert (Z., A. 318, 343; A., A.).



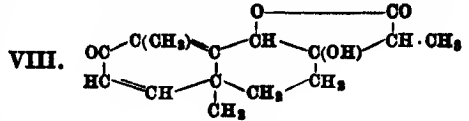
VI.



VII.

7. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{20}O_5$ .

7.8-Dioxy-2-oxo-1.10-dimethyl-2.5.6.7.8.10-hexahydro-naphthalin- $[\alpha$ -propionsäure]-(7),  $\alpha$ -[1.2-Dioxy-7-oxo-8.10-dimethyl-1.2.3.4.7.10-hexahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, *Artemisinsäure*, *acido artemisinico*<sup>2)</sup>  $C_{18}H_{20}O_5$ , Formel VII (R = H). Zur Konstitution vgl. BERTOLO, R. A. L. [5] 82 I [1923], 486, 618; TETTWEILER, ENGEL, WEDERKIND, A. 492 [1932], 105. — B. Die Salze entstehen aus Artemisin

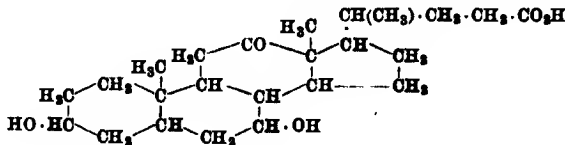


(Formel VIII; Syst. Nr. 2532) durch Erwärmen mit Alkalilaugen oder Barytwasser (FREUND, MAI, B. 34 [1901], 3718) oder durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Sodalösung (B., R. A. L. [5] 10 II [1901], 113). — Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus der Lösung des Natriumsalzes wieder Artemisin ab (B., R. A. L. [5] 10 II, 113). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (B., R. A. L. [5] 10 II, 113). — Silbersalze:  $AgC_{18}H_{18}O_5$ . Schwer löslich in Wasser (B., R. A. L. [5] 10 II, 114). —  $AgC_{18}H_{18}O_5 + 2H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure (F., M.).

Methylester  $C_{18}H_{22}O_5$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ). B. Aus artemisinsäurem Silber und Methyljodid im Rohr bei 100° (FREUND, MAI, B. 34 [1901], 3718). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Artemisin.

8. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{32}O_5$ .

3.7-Dioxy-12-oxo-cholansäure  $C_{24}H_{32}O_5$ , s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

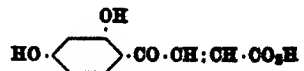


[AMMERLAHN]

c) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_5$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_8O_5$ .

1. 3-Oxo-3-[2.4-dioxy-phenyl]-propen-(1)-carbonsäure-(1),  $\beta$ -[2.4-Dioxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{10}H_8O_5$ , s. nebenstehende Formel.



<sup>1)</sup> Olivetol und Olivetonid sind erst nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] beschrieben und werden im Ergänzungswerk III abgehandelt.

<sup>2)</sup> Vgl. s. die Fußnote bei Artemisinsäure, S. 220.



$\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{12}H_{11}O_5Br = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit Kaliumacetat in Eisessig auf 100° (RICE, *Am. Soc.* 50, 230). Neben dem Methyl ester (s. u.) beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (R., *Am. Soc.* 50, 234). Entsteht aus dem Methyl ester sehr langsam beim Kochen mit 10%iger Sodälösung, rascher beim Kochen mit verd. Salzsäure (R., *Am. Soc.* 50, 232). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 208° (R., *Am. Soc.* 50, 231). Schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther, löslich in siedendem Methanol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig (R., *Am. Soc.* 50, 231), unlöslich in kaltem Chloroform (R., *Am. Soc.* 50, 235). — Wird beim Aufbewahren in gepulvertem Zustand oder in Eisessig-Lösung am Sonnenlicht kaum verändert (R., *Am. Soc.* 50, 231). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoesäure (R., *Am. Soc.* 48, 3126). Wird durch  $Na_2S_2O_4$  in Wasser unter Eiskühlung zu  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure reduziert (R., *Am. Soc.* 50, 231). Beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man geringe Mengen  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 50, 234). Addiert Brom in Chloroform unter Bildung von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 50, 1490).

$\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{13}H_{13}O_5Br = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit Kaliumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 231). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad, neben der freien Säure (s. o.) (R., *Am. Soc.* 50, 234). — Gelbe Nadeln. Scheidet sich aus verschiedenen Lösungsmitteln in anscheinend lösungsmittelhaltigen Kristallen ab, die bei verschiedenen Temperaturen erweichen, nach dem Wiedererstarren jedoch stets bei 129° schmelzen (R., *Am. Soc.* 50, 232). Löslich in siedendem Chloroform, Methanol, Aceton, Eisessig und Benzol (R., *Am. Soc.* 50, 232). — Bei längerer Belichtung wird die gepulverte Substanz teilweise, die Lösung in Benzol nicht verändert (R., *Am. Soc.* 50, 232). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entsteht ein Gemisch von zwei stereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylestern (S. 730) (R., *Am. Soc.* 50, 1484). Liefert beim Verrühren mit Methanol und einigen Tropfen konz. Kalilauge bei niedriger Temperatur  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure und deren Methylester (R., *Am. Soc.* 50, 233).

$\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $C_{14}H_{15}O_5Br = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit Kaliumacetat in Alkohol (RICE, *Am. Soc.* 50, 232). — Gelbe Tafeln (aus Benzol und Alkohol). F: 115,5° (R., *Am. Soc.* 50, 232). In der Siedehitze löslich in organischen Lösungsmitteln (R., *Am. Soc.* 50, 232). — Die Lösung in Benzol verändert sich nicht bei Belichtung (R., *Am. Soc.* 50, 235); dimerisiert sich in Pulverform am Sonnenlicht rasch zu einer Verbindung  $C_{28}H_{30}O_{10}Br_2$  vom Schmelzpunkt 266° (Tafeln aus Nitrobenzol) und geringen Mengen einer Verbindung  $C_{28}H_{30}O_{10}Br_2$  vom Schmelzpunkt 129—130° (R., *Am. Soc.* 50, 232). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entstehen zwei stereoisomere  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester (S. 730) (R., *Am. Soc.* 50, 1488). Liefert beim Verrühren mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Kalilauge bei niedriger Temperatur  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure und deren Äthylester (R., *Am. Soc.* 50, 234).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{11}O_5Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2 \cdot H$ . Zur Konstitution vgl. RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2095.

a) Höher-schmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Eisessig (oder bei Einw. von Natriummethylat-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 50, 1490)). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 200°. Schwerer löslich in Eisessig als die niedrigerschmelzende Form. — Lagert sich im Sonnenlicht in die niedrigerschmelzende Form um.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höher-schmelzenden Form. — Farblose Krystalle (aus Chloroform oder 50%iger Essigsäure). F: 182° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1490).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{13}H_{13}O_5Br_2 = (CH_2 \cdot O)_2C_6H_4Br \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2095.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höher-schmelzenden Form beim Erwärmen des Gemisches der beiden Formen des  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylesters mit Kaliumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 1485). — Citronengelbe Nadeln (aus Methanol). F: 139°. Schwerer löslich in Methanol als die höher-schmelzende Form. — Lagert sich langsam am diffusen Tageslicht, rasch bei Sonnenbestrahlung in die höher-schmelzende Form um. Liefert bei kurzem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge  $\alpha, \alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (S. 752) und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 751) (R., *Am. Soc.* 50, 1488).

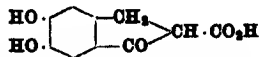
b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Farblose Krystalle (aus Methanol). *F.*: 164° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1485).

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2,4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $C_{14}H_{14}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. RICE, *Am. Soc.* 52 [1930], 2095.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen des Gemisches der beiden  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2,4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester (S. 730) mit Kaliumacetat in Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489). — Gelb. *F.*: 144°. — Lagert sich im Sonnenlicht in die niedrigerschmelzende Form um.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Farblos. *F.*: 114° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489).

2. 5,6-Dioxy-indanon-(1)-carbonsäure-(2), 5,6-Dioxy-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)  $C_{10}H_8O_5$ , s. nebenstehende Formel.



5,6-Dimethoxy-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{14}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 5,6-Dimethoxy-2-cyanhydrindon-(1) in Alkohol und folgenden kurzen Kochen des Reaktionsgemisches (PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 949). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 138° (Zers.). Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine erst grüne, dann blaue Färbung.

5,6-Dimethoxy-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-nitril, 5,6-Dimethoxy-2-cyanhydrindon-(1)  $C_{12}H_{10}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3O \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von 2-Brom-5,6-dimethoxyhydrindon-(1) mit Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 948). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174°. Löst sich in verd. Kalilauge mit blaßgelber Farbe. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure 5,6-Dimethoxyhydrindon-(1).

Polymeres 5,6-Dimethoxy-2-cyanhydrindon-(1)(?)  $(C_{12}H_{10}O_5N)_x$ . *B.* Neben dem Monomeren beim Behandeln von 2-Brom-5,6-dimethoxyhydrindon-(1) mit Kaliumcyanid in starkem Alkohol (PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* 1926, 948). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 256° bis 257°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verd. Kalilauge.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$

1. 3-Oxy-2,4-dioxo-4-phenyl-butan-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\beta, \delta$ -dioxo- $\delta$ -phenyl-*n*-valeriansäure  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\gamma$ -Oxy- $\beta$ -oxo- $\delta$ -oximino- $\delta$ -phenyl-*n*-valeronitril  $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II 7, 637.

2. 1,3-Dioxo-1-[4-oxy-phenyl]-butan-carbonsäure-(2),  $\alpha$ -[4-Oxy-benzoyl]-acetessigsäure  $C_{11}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ .

$\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -[4-methoxy- $\alpha$ -imino-benzyl]-acetessigsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Amino-4-methoxy- $\alpha$ -chloracetyl-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C( : NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$  bzw.  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ ,  $\alpha$ -Chloracetyl-4-methoxy-benzoacetodinitril. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf  $\beta$ -Amino-4-methoxy-zimtsäure-nitril (S. 677) in Pyridin + Äther (BENARY, SCHWOCH, *B.* 57, 336). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 164°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, kaum löslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Liefert mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol  $\alpha, \alpha'$ -Bis-[ $\beta$ -amino-4-methoxy- $\alpha$ -cyan-cinnamoyl]-dimethylsulfid (S. 753).

3. 4-Oxy-1,3-dioxo-1-phenyl-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -benzoyl-acetessigsäure  $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3 \cdot OH$ .

$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -benzoyl-acetessigsäure-nitril,  $\omega$ -Phenoxyacetyl- $\omega$ -cyan-acetophenon bzw.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril (s. u.) mit 1*n*-Natronlauge auf dem Wasserbad (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3421). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 118°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Eisenchlorid gibt mit der alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung.

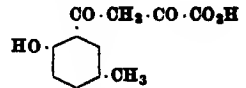
$\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenoxyacetyl-hydrozimtsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C( : NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ ,  $\alpha$ -Phenoxyacetyl-benzoacetodinitril. *B.* Aus Benzoacetodinitril (S. 469) und Phenoxyessigsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3420). — Tafeln (aus Methanol). *F.*: 152°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther mäßig löslich

in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert mit 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril (S. 734). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure entsteht 5-Phenoxy-methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-nitril.

$\alpha,\alpha'$ -Bis- $[\beta$ -amino- $\alpha$ -cyan-cinnamoyl]-dimethylsulfid, Thio-bis- $[\alpha$ -acetyl-benzoacetodinitril]  $C_{22}H_{18}O_2N_2S = [C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$  bzw.  $[C_6H_5 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Chloracetyl-benzoacetodinitril (S. 571) mit Kaliumhydrosulfid in Methanol (BENARY, LAU, B. 56, 597). — Nadeln (aus Methanol). F: 195—198°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester, löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Wasser und Natronlauge.

4. 1.3-Dioxo-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), [6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-brenztraubensäure  $C_{11}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel.

Äthylester  $C_{13}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Kondensation von 6-Oxy-3-methyl-acetophenon mit Oxal-säurediäthylester bei Gegenwart von Natrium (v. AUWERS, A. 421, 29). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert mit alkoh. Salzsäure 6-Methyl-chromon-carbonsäure-(2).



3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{12}O_5$ .

4-Oxy-1.3-dioxo-1-p-tolyl-butan-carbonsäure-(2),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -p-toluy-acetessigsäure  $C_{12}H_{12}O_5 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ .

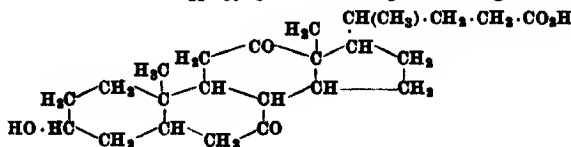
$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -p-toluy-acetessigsäure-nitril, 4-Methyl- $\omega$ -phenoxyacetyl- $\omega$ -cyan-acetophenon bzw.  $\beta$ -Oxy-4-methyl- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{12}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Amino-4-methyl- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril (s. u.) mit 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad (BENARY, HOSENFELD, B. 55, 3422). — Schuppen (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, mäßig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

$\beta$ -Imino-4-methyl- $\alpha$ -phenoxyacetyl-hydrozimtsäure-nitril bzw.  $\beta$ -Amino-4-methyl- $\alpha$ -phenoxyacetyl-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  bzw.  $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ ,  $\alpha$ -Phenoxyacetyl-p-toluacetodinitril. B. Aus p-Toluacetodinitril (S. 487) und Phenoxyessigsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, HOSENFELD, B. 55, 3422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

$\alpha,\alpha'$ -Bis- $[\beta$ -amino-4-methyl- $\alpha$ -cyan-cinnamoyl]-dimethylsulfid, Thio-bis- $[\alpha$ -acetyl-p-toluacetodinitril]  $C_{22}H_{18}O_2N_2S = [CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$  bzw.  $[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Chloracetyl-p-toluacetodinitril (S. 572) mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol (BENARY, SCHWOCH, B. 57, 335). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 218,5—220°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Alkohol, kaum löslich in Äther und Wasser.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{24}H_{36}O_5$ .

Reductodehydrocholsäure  $C_{24}H_{36}O_5$ , s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



d) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_5$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{18}O_5$ .

1. 6-[4-Oxy-phenyl]-hexen-(5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1),  $\gamma$ -[4-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure  $C_{15}H_{18}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\gamma$ -[4-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure bzw. 6-[4-Methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-ol-(4)-on-(2)-carbonsäure-(1), Yanganssäure  $C_{14}H_{14}O_5 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E I 491). Zur

Bildung aus Yangonin (Syst. Nr. 2534; vgl. E I 18, 355) durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E I 491) vgl. BORSCHÉ, BODENSTEIN, B. 62, 2518. — F: 126—127° (Zers.). — Geht bei jahrelangem Aufbewahren in 4-Methoxy-cinnamoylacetone (Yangonol; E II 8, 340) über (BOR., MEYER, PRITZSCH, B. 60, 2116). Beim Kochen mit Acetanhydrid (vgl. E I 491) wurde in einem Fall an Stelle von 6-Acetoxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyron-(4) (Acetylyangonalacton; Syst. Nr. 2534) 4-Acetoxy-6-[4-methoxy-styryl]-pyron-(2) (Acetylyangonalacton) neben sehr geringen Mengen einer bei ca. 260° schmelzenden Verbindung erhalten (BOR., BOD., B. 62, 2522).

6-[4-Methoxy-phenyl]-hexadien-(3,5)-ol-(4)-on-(2)-carbonsäure-(1)-methylester, Yangonensäure-methylester  $C_{18}H_{16}O_5 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Eintragen von Yangonensäure in überschüssiges ätherisches Diazomethan (BORSCHÉ, BODENSTEIN, B. 62, 2518). — Gelbe Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 78,5°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 6-Acetoxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyron-(4) (Acetylyangonalacton; Syst. Nr. 2534).

2. 6-[3-Oxy-phenyl]-hexen-(5)-dion-(2,4)-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -[3-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure  $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[3-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von 3%iger Natronlauge auf  $\alpha$ -[3-Carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 450; C. 1929 II, 1916). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven 3-Oxy-cinnamoylacetone.

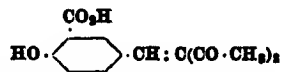
$\alpha$ -[3-Carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 3-Carbomethoxyoxy-zimtsäurechlorid mit Natriumacetessigester in Äther auf dem Wasserbad (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 450; C. 1929 II, 1916). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 81—83°. Leicht löslich in Äther und Benzol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote, mit konz. Schwefelsäure eine grünlichgelbe Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven 3-Carbomethoxyoxy-cinnamoylacetone.

3. 6-[4-Oxy-phenyl]-hexen-(5)-dion-(2,4)-carbonsäure-(3),  $\alpha$ -[4-Oxy-cinnamoyl]-acetessigsäure  $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[4-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-methylester  $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch längeres Kochen von 4-Methoxy-zimtsäurechlorid mit Natriumacetessigsäuremethylester in Äther (BORSCHÉ, WALTER, B. 60, 2113). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. Leicht löslich in Äther, Methanol und Essigester. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Wasser auf ca. 130° 4-Methoxy-cinnamoylacetone (E II 8, 340). Beim Behandeln mit verd. Ammoniak (D: 0,91) erhält man 4-Methoxy-cinnamoylessigsäure-methylester. — Kupfersalz  $Cu(C_{15}H_{11}O_5)_2$ . Grünlichgelbe Prismen (aus Essigester). F: 196—197°. Leicht löslich in Chloroform; 1 Tl. löst sich in 175 Tln. Essigester.

4. 6-Oxy-3-[ $\beta,\beta$ -diacetyl-vinyl]-benzoesäure,

5-[ $\beta,\beta$ -Diacetyl-vinyl]-salicylsäure  $C_{15}H_{12}O_5$ , s. nebenstehende Formel.



Methylester  $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2C : CH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Kondensation von 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure-methylester mit Acetylacetone in Gegenwart von Piperidin (WAYNE, COHEN, Soc. 121, 1027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_5$ .

1.  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[2-oxy-benzoyl]-acetessigsäure,  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -salicyl-acetessigsäure  $C_{14}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[2-methoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von 2-Methoxy-benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (HELFFERICH, KRÄMER, B. 57, 1618). —  $Kp_{15}$ : 219°.  $D_4^{20}$ : 1,1376.  $n_D^{20}$ : 1,5300. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Allylacetone und  $\gamma$ -Butenyl-[2-methoxy-phenyl]-ketone.

$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[2-acetoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -acetylsalicyl-acetessigsäure-äthylester  $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von 2-Acetoxy-benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessig-

bis 1439]

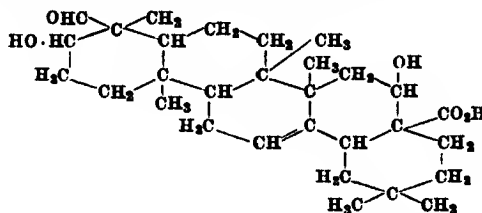
säure-äthylesters in Äther, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (HELPERICH, KEINER, B. 57, 1618). — Öl.  $K_{p14}$ : 216—218°.

2.  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[4-oxy-benzoyl]-acetessigsäure  $C_{14}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_2)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[4-acetoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_2)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von 4-Acetoxy-benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (HELPERICH, KEINER, B. 57, 1618). —  $K_{p14}$ : 235°. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Allylacetone und  $\gamma$ -Butenyl-[4-oxyphenyl]-keton.

### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{30}H_{44}O_5$ .

**Quillajasäure, Quillajasapogenin**  $C_{30}H_{44}O_5$ , s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ELLIOTT, KON, Soc. 1939, 1130; BILHAM, K., Soc. 1941, 558; B., K., ROSS, Soc. 1942 533; RUZICKA, VAN DER SLUYS-VEER, JEGGER, Helv. 26 [1943], 284; BISCHOFF, JEGGER, RU., Helv. 32 [1949], 1911; vgl. ferner die Angaben zur Konstitution der Oleansäure (S. 198) und



des Hederagenins (S. 305). — B. Beim Erhitzen von Quillajasaponin mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 140—145° (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 304). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 294° (ZERS.) (W., H., R.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester (W., H., R.). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich Kohlenoxyd (W., H., R., H. 160, 305). Liefert bei der Dehydrierung mit Selen bei 340° Sapotalin (1.2.7-Trimethyl-naphthalin; E II 5, 470) (RUZICKA, VAN VEEN, H. 184, 78). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung  $C_{25}H_{35}O_{10}N_3$  (s. u.) (W., H., R., H. 160, 307).

Verbindung  $C_{25}H_{35}O_{10}N_3$ . B. Beim Erwärmen von Quillajasäure mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig auf dem Wasserbad (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 307). — Gelbliche Kristalle (aus Eisessig). F: 240° (ZERS.). — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther eine Verbindung  $C_{27}H_{22}O_{10}N_3$  vom Schmelzpunkt 197° (ZERS.).

Quillajasäure-diacetat  $C_{34}H_{50}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_{28}H_{42}(CHO) \cdot CO_2H$ . B. Beim Aufbewahren von Quillajasäure mit Acetanhydrid und Pyridin (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 306). — Nadeln (aus Eisessig). F: 250°.

Quillajasäure-oxim  $C_{30}H_{47}O_5N = (HO)_2 C_{28}H_{41}(CH : N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Quillajasäure mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol in Gegenwart von Natriumacetat (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 306). — Nadeln (aus Methanol). F: 282°.

Quillajasäure-semicarbazon  $C_{31}H_{45}O_5N_2 = (HO)_2 C_{28}H_{41}(CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Nadeln. F: 288° (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 306).

Quillajasäure-methylester  $C_{31}H_{46}O_5 = (HO)_2 C_{28}H_{41}(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Quillajasäure und Diazomethan in Äther (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 305). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 225°.

Quillajasäure-methylester-oxim  $C_{31}H_{45}O_5N = (HO)_2 C_{28}H_{41}(CH : N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 238° (WINDAUS, HAMPE, RABE, H. 160, 306).

### c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-16} O_5$ .

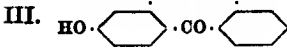
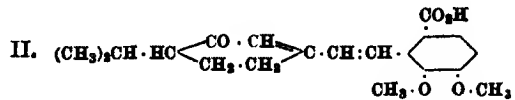
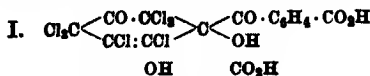
#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_5$ .

2.3.4.4.6.6-Hexachlor-1-[2-carboxy-benzoyl]-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(5)  $C_{14}H_4O_5Cl_6$ , Formel I auf S. 738. B. Aus dem Lacton (Syst. Nr. 2496) durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FRIES, HARTMANN, B. 54, 198). — Kristalle (aus verd. Alkohol). F: 204°

(Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Benzol, Benzin und Chloroform. Löst sich in Sodälösung mit violetter, beim Aufbewahren in Rot übergehender Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist orangerot. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und Eisessig auf dem Wasserbad Tetrachlorresorcin und Phthalsäure. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad wird das Lacton regeneriert.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_5$ .

1-Isopropyl-4-[5.6-dimethoxy-2-carboxy-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(2), 7-[5.6-Dimethoxy-2-carboxy-benzyliden]-p-menthen-(1)-on-(3), 7-Opianyliden-di-piperiton  $C_{20}H_{24}O_5$ , Formel II. B. Beim Aufbewahren von Opiansäure mit di-Piperiton in Natriumäthylat-Lösung (EARL, READ, *Soc.* 1926, 2075). — Bläßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 157°. Schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Chloroform, heißem Alkohol, Ammoniak und Sodälösung. — Silbersalz. Unlöslich. — Calciumsalz  $Ca(C_{20}H_{22}O_5)_2$ . Unlöslich. — Bleisalz. Unlöslich.



## f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_5$ .

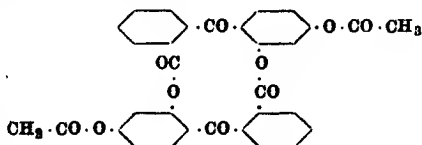
1. 2'-A'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{14}H_{16}O_5$ , Formel III (H 1007; E I 492). Zur Konstitution vgl. ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2281; GIBBS, SHAPIRO, *Am. Soc.* 50, 1756. — B. Neben Fluorescein beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Resorcin auf 126° (O., K., *Am. Soc.* 46, 2278; vgl. FISCHER, BOLLMANN, *J. pr.* [2] 104, 124). Zur Bildung aus Fluorescein durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd (H 1007; E I 492) vgl. F., B., *J. pr.* [2] 104, 125; O., K., *Am. Soc.* 46, 2279; GHATAK, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6, 467; C. 1929 II, 1668. — Farblose Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser), Krystalle mit 1 CH<sub>3</sub>O (aus Methanol), lösungsmittelfreie Krystalle (aus Benzol) (O., K.). F: 208—209° (unkorr.; Zers.) (O., K.; F., B.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: O., G., S., *Am. Soc.* 50, 820. Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Eisessig, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (O., K.). Bei 21° löst sich 1 Tl. in 1919 Tln. Wasser, 4504 Tln. Benzol, 33,13 Tln. Methanol und 3,34 Tln. 95%igem Alkohol (O., K.). Löst sich in Wasser und konz. Ammoniak farblos, in 5%iger Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (O., K.). Gibt mit Eisenchlorid in wädr. Lösung eine rote Färbung (O., K.). — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid eine Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4$  (s. u.) (O., K., *Am. Soc.* 46, 2285). Erhitzen mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 140° führt zu 3-Oxy-fluoran (Syst. Nr. 2814) (GH., D., *J. indian chem. Soc.* 6, 468; C. 1929 II, 1668). Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid erhielten FISCHER, BOLLMANN (*J. pr.* [2] 104, 126) 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure, ORNDORFF, KLINE (*Am. Soc.* 46, 2283) das Lacton dieser Säure (Syst. Nr. 2536) und andere Produkte. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3-Acetoxy-3-[2.4-diacetoxy-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2556) (O., K., *Am. Soc.* 46, 2282). Die reine farblose 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure geht beim Kochen mit Acetylchlorid in eine Verbindung  $C_{22}H_{20}O_{10}$  (S. 739) über, während aus der gelben, ungerinigten Säure bei derselben Behandlung zwei Verbindungen  $C_{22}H_{22}O_{11}$  (S. 739) entstehen (O., K., *Am. Soc.* 46, 2284).

Salze: ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2282. 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure nimmt 3,5 Mol Ammoniak auf, von denen 2,5 Mol im Exsiccator über konz. Schwefelsäure unter Bildung des fast farblosen Ammoniumsalzes wieder abgegeben werden. — Natriumsalz. Krystalle mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Beim Kochen der Lösungen scheidet sich metallisches Silber ab. — Calciumsalz. Krystalle mit 3 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Bariumsalz. Krystalle mit 2 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Zinksalz. Nadeln mit 7 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schmilzt zwischen 80° und 90°. — Bleisalz: O., K.

Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4$ , vielleicht 6-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(1). B. Beim Kochen von 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit Thionylchlorid (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2285). Beim Kochen der Verbindung  $C_{22}H_{22}O_{11}$  (S. 739) mit Natronlauge (O., K., *Am. Soc.*

48, 2284). — Orangefarbenes, amorphes Pulver. Ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Methanol, fast unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Löst sich in Natronlauge mit tieferer, in Natriumdicarbonat-Lösung mit roter Farbe. Wird durch anhaltendes Kochen mit 20%iger Natronlauge nicht verändert.

Verbindung  $C_{22}H_{20}O_{10}$ . Hat vielleicht nebenstehende Konstitution. — B. Beim Kochen von reiner 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit Acetylchlorid (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2285). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 291—293° (unkorr.; Zers.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure und geringe Mengen der Verbindung  $C_{14}H_8O_4$  (S. 738).



Verbindung  $C_{22}H_{22}O_{11}$ . B. Neben geringen Mengen eines in Alkohol unlöslichen Isomeren beim Kochen von gelber ungereinigter 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit Acetylchlorid (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2284). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Methanol und Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig und Essigester. Löst sich in Natronlauge mit purpurroter Farbe unter Verseifung; beim Kochen der Lösung erhält man die Verbindung  $C_{14}H_8O_4$  (S. 738) neben wenig 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure.

2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 1007; E I 492). Zur Konstitution vgl. ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2287. — F: 164—165° (unkorr.) (O., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol und Essigester, löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Wasser (O., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Orangerot übergeht; beim Erhitzen wird die Lösung dunkelgelb (O., K.). — Nimmt in trockenem Ammoniak 1,5 Mol Ammoniak auf unter Bildung eines farblosen Ammoniumsalzes, das im Vakuum über konz. Schwefelsäure ca. 1 Mol Ammoniak wieder abgibt (O., K.). Liefert beim Behandeln mit Resorcindimethyläther und konz. Schwefelsäure in Äther Resorcinnphthalein-tetramethyläther (Syst. Nr. 2568) (LUND, *Soc.* 1928, 1574).

2'-Oxy-4'-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure mit überschüssigem Acetanhydrid (FISCHE, BOLLMANN, *J. pr.* [2] 104, 126; vgl. jedoch ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2283). Beim Kochen des Lactons (Syst. Nr. 2536) mit verd. Essigsäure (O., K.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 161° (F., B.), 161—162° (unkorr.) (O., K.). — Wird bei längerem Trocknen bei 110° und beim Übergießen mit Essigsäure gelblichrot (F., B.). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure (F., B.).

2'.4'-Diacetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Diacetoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{16}H_{14}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (E I 492). Ist als 3-Acetoxy-3-[2.4-diacetoxyphenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2556) aufzufassen (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2282).

2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure und methylalkoh. Schwefelsäure (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2286). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 191—192° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Essigester, löslich in Äther, Methanol, Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (E I 492). Zur Bildung aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge vgl. ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2286. — Nadeln (aus Methanol). F: 98—99° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Methanol, Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot, später in Dunkelgelb übergeht.

2'-Oxy-4'-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{17}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure-lacton (Syst. Nr. 2536) mit Methanol (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2283). — Platten (aus Methanol). F: 110° (unkorr.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure.

2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester, 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure-äthylester  $C_{17}H_{16}O_5 = (HO)_2 C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E I 492). Zur Bildung aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure vgl. ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2286. — F: 133—134° (unkorr.) (O., K.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Essigester, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser (O., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim

Erhitzen in Orange übergeht (O., K.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot (O., K.). — Fand unter dem Namen Resaldol Verwendung als Antidiarrhoicum; über das pharmakologische Verhalten vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 321.

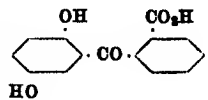
**2'-Oxy-4'-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester, 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure-äthylester**  $C_{15}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 2-[2-Oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure-lacton (Syst. Nr. 2536) mit verd. Alkohol (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2283). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 62—66° (unkorr.).

**3'.5'-Dibrom-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_8O_5Br_2 = (HO)_2C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 1008). Zur Bildung aus 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure und Brom in Eisessig vgl. ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2288. — Krystalle (aus Alkohol). F: 224° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Äther und Essigester, sehr schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in konz. Ammoniak und in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid 2-[3.5-Dibrom-2-oxy-4-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure-lacton (Syst. Nr. 2536); beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3-Acetoxy-3-[3.5-dibrom-2.4-diacetoxy-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2556). Beim Kochen mit Acetylchlorid erhält man eine Verbindung  $C_{32}H_{18}O_{11}Br_4$  (s. u.). — Nimmt in trockenem Ammoniak 3,5 Mol Ammoniak auf unter Bildung eines Ammoniumsalzes, das im Vakuum über konz. Schwefelsäure 2 Mol Ammoniak verliert und im Luftstrom bei 85° ammoniakfrei wird.

Verbindung  $C_{32}H_{18}O_{11}Br_4$ . B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Eisessig, Alkohol oder Äther). F: 218° (unkorr.) (ORNDORFF, KLINE, *Am. Soc.* 46, 2289). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird von 5%iger Natronlauge in 2-[3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure übergeführt.

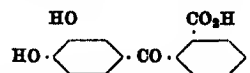
**2. 2'.5'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.5-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel.

B. Durch Verschmelzen gleicher Mengen Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 120—125° (ZAHN, OCHWAT, A. 462, 93). — Braungelbe Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). F: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chlorbenzol. Die Lösungen in Alkalien sind gelb. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen rot unter Bildung von Chinizarin.



**2'.5'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 1008). B. Durch Schütteln von 2'.5'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (ZAHN, OCHWAT, A. 462, 94). — Prismen (aus Chlorbenzol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

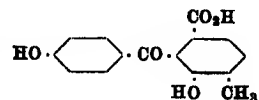
**3. 3'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel.



**3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Veratroyl-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (H 1008; E I 493). B. Bei kurzem Kochen von 3-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-phthalid mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Permanganat in der Hitze (BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, *Helv.* 3, 385). — Tafeln (aus Alkohol). F: 231—232°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_5$ .

**1. 6.4'-Dioxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Oxy-4-methyl-2-[4-oxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{12}O_5$ , s. nebenstehende Formel.



**4'-Oxy-6-methoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Methoxy-4-methyl-2-[4-oxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{16}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3-Methoxy-4-methyl-phthalsäureanhydrid mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 100° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1345). — Nadeln (aus Methanol). F: 218°. Sehr schwer löslich in Wasser, Toluol und Chloroform, leichter in Methanol, Aceton und Eisessig. —  $AgC_{15}H_{13}O_5$ . Käsiges Niederschlag.

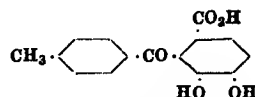
**6.4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Methoxy-4-methyl-2-[4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Hydrolyse von 6.4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-methyl ester mit alkoh. Kalilauge (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1346). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 205—206°



(S., R.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in heißem Wasser (S., R.). — Liefert beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub und Natronlauge 6.4'-Dimethoxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und etwas 4-Methoxy-5-methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-phthalid (BHATTACHARYA, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 10, 8; *C.* 1927 II, 1476). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf 140—150° entstehen 1.6-Dioxy-2-methyl-anthrachinon und 1.6-Dimethoxy-2-methyl-anthrachinon (E II 8, 510) (S., R.). —  $\text{AgC}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Käsiges Niederschlag (S., R.).

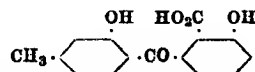
**6.4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 3-Methoxy-4-methyl-2-[4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester**  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_7 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 4'-Oxy-6-methoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1346). Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 6.4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff (S., R., *Soc.* 119, 1347). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 162°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Methanol, unlöslich in Wasser.

**2. 5.6-Dioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-p-toluyyl-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , s. nebenstehende Formel.

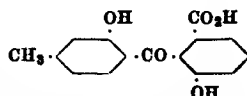


**6-Oxy-5-methoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Oxy-4-methoxy-2-p-toluyyl-benzoesäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erwärmen von Hemipinsäureanhydrid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 45—55° (MITTER, BISWAS, *J. indian chem. Soc.* 5, 777; *C.* 1929 I, 1692). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 175—176°. — Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Oxy-6-methoxy-2-methyl-anthrachinon (E II 8, 511).

**3. 3.2'-Dioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure durch Diazotieren in verd. Salzsäure und Verkochen (EDER, WIDMER, *Helv.* 5, 15). — Nadeln. *F.*: 175—176°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° 4.8-Dioxy-2-methyl-anthrachinon.



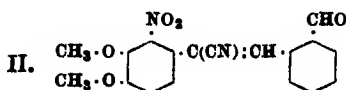
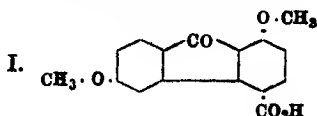
**4. 6.2'-Dioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure durch Diazotieren in verd. Salzsäure und Verkochen (EDER, WIDMER, *Helv.* 5, 16; E., D.R.P. 397316; *Frll.* 14, 1446). Durch Kondensation von 3-Oxy-phthalsäure-anhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 110—130° (E., W., *Helv.* 6, 422; E.). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 229° bis 230° (E., W., *Helv.* 5, 16; E.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser (E., W., *Helv.* 5, 16). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot (E., W., *Helv.* 5, 16). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure auf dem Wasserbad 4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (E., W., *Helv.* 5, 17; E.).



## g) Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_5$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ .

**1.6-Dimethoxy-9-oxo-fluoren-carbonsäure-(4), 1.6-Dimethoxy-fluorenon-carbonsäure-(4)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , Formel I. *B.* Beim Erwärmen von 5.5'-Dimethoxy-diphensäure-(2.2') mit konz. Schwefelsäure auf 50° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 2484). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 303° korr.; Zers.). Mäßig löslich in Eisessig.



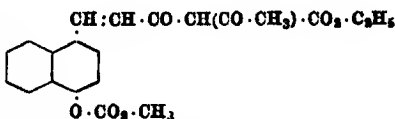
**1.6-Dimethoxy-fluorenon-carbonsäure-(4)-amid**  $C_{16}H_{14}O_4N$  =  $(CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_8O \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.6-Dimethoxy-fluorenon-carbonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid auf 130° und Behandeln des Chlorids mit Ammoniak in Benzol (FRISCH, *Am. Soc.* 51, 2485). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 268° (korr.).

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_5$ .

**2'-Nitro-3',4'-dimethoxy- $\alpha'$ -cyan-stilben-aldehyd-(2)**,  $\alpha$ -[2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-2-formyl-zimtsäure-nitril  $C_{18}H_{14}O_5N_2$ , Formel II auf S. 741. *B.* Aus Phthalaldehyd und 2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenylacetonitril in Natriumäthylat-Lösung bei 45° (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 1673). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 179—180°.

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_5$ .

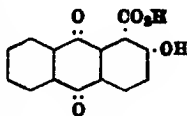
**6-[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-hexen-(5)-dion-(2,4)-carbonsäure-(3)-äthylester**,  $\alpha$ -[ $\beta$ -(4-Carbomethoxyoxy- $\alpha$ -naphthyl)-acryloyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{21}H_{20}O_7$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von  $\beta$ -[4-Carbomethoxyoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-chlorid mit Natriumacetessigester in Äther (LAMPF, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 461; *C.* 1929 II, 1917). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112°. Gibt rote Färbungen mit konz. Schwefelsäure und mit Eisenchlorid in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven [ $\beta$ -(4-Carbomethoxyoxy- $\alpha$ -naphthyl)-acryloyl]-aceton (E II 8, 386).



## h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_5$ .

**1. 2-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_5$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen durch Kochen mit Natronlauge im Sauerstoffstrom oder durch Oxydation mit Permanganat oder Wasserstoffperoxyd (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* 11, 1118, 1119). Beim Kochen von 2-Oxy-1-trichloracetaminomethyl-anthrachinon mit 10%iger Natronlauge im Sauerstoffstrom (DE D., G., *Helv.* 11, 1117). — Rötlichgelbe Krystalle (aus 30%iger Essigsäure). F: 237° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Wasser. Löst sich mit gelbroter Farbe in Alkalien und Alkalicarbonaten und mit brauner Farbe in  $Na_2S_2O_4$ -Lösung. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht 2-Oxy-anthrachinon.

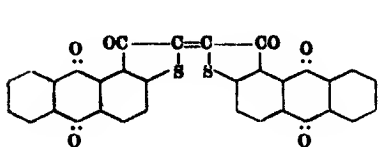


**2-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_5$  =  $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 2-Methoxy-benzanthron mit Chromessigsäure (PERKIN, *Soc.* 117, 700; P., SPENCER, *Soc.* 121, 478). Beim Behandeln von 2-Methoxy-anthrachinon-oxalylsäure-(1)-methylester (S. 762) mit alkoh. Kalilauge oder mit Schwefelsäure in der Hitze (BRADSHAW, P., *Soc.* 121, 916). — Nadeln. F: 276—277° (P., SP.).

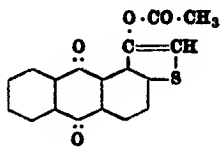
**2-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1)**  $C_{16}H_{10}O_4S$  =  $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 2-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit  $NaHS$  in Wasser (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Gelbes Pulver. Löst sich in Sodaaflösung mit violetter, in alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Zink in 24%igem Ammoniak 2-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(1) (S. 240).

**2-Carboxymethylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1)**, **Anthrachinon-carbonsäure-(1)-thioglykolsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_6S$  =  $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Chloressigsäure und alkoh. Kalilauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Gelbes Pulver. Löst sich in Sodaaflösung mit gelber Farbe, die auf Zusatz von  $Na_2S_2O_4$  nach Orange umschlägt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist scharlachrot. — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß 4,5:4',5'-Diphthalyl-thioindigo (Formel III; Syst. Nr. 2798). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 4-Acetoxy-[anthrachinono-2',1':2,3-thiophen] (Formel IV; Syst. Nr. 2538). Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503.

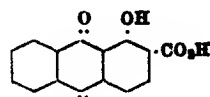
2. **1-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{10}O_5$ , Formel V (E I 496). *B.* Bei langem Belichten einer Lösung von 1-Methoxy-2-methyl-anthrachinon in Eisessig an der Luft (ECKERT, D.R.P. 363030; *Frdl.* 14, 442; vgl. E., *B.* 58, 320).



III.



IV.



V.

**1-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 1-Methoxy-2-methyl-anthrachinon mit Permanganat in Aceton (ECKERT, KNDLER, *J. pr.* [2] 102, 333). Beim Kochen von 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit methylalkoholischer Kalilauge (E., E.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F:* 250—253°.

**1-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{10}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit  $NaHS$  in Wasser (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 461503; *Frdl.* 16, 1332). — Braunrotes Pulver. Löst sich in Sodalösung mit violetter, in alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung und in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Zink in 24%igem Ammoniak 1-Mercapto-anthracen-carbonsäure-(2).

**1-[2.5-Dichlor-phenylmercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2), [2.5-Dichlor-phenyl]-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid**  $C_{21}H_{10}O_4Cl_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot C_6H_3Cl_2$ . *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(2) (s. u.) in verd. Natronlauge durch Behandeln mit diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin in salzsaurer Lösung bei 40° (I. G. Farbenind., D.R.P. 460087; *Frdl.* 16, 1250). Bei Einw. von 2.5-Dichlor-phenylmercaptan in Natronlauge auf 1-Diazo-anthrachinon-carbonsäure-(2) in schwefelsaurer Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 469911; *Frdl.* 16, 1251). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F:* 298° (I. G. Farbenind., D.R.P. 460087). — Natriumsalz. Krystalle (I. G. Farbenind., D.R.P. 469911).

**1-[Anthryl-(2)-mercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2), [Anthryl-(2)]-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid**  $C_{20}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot C_{14}H_9$ . *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 2-Mercapto-anthracen in Kalilauge unter Einleiten von Stickstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 496078; *Frdl.* 16, 1358). — Löst sich in Alkali mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die rasch in Braunoliv umschlägt.

**2.6-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)-mercapto]-anthracen**  $C_{44}H_{32}O_8S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot C_{14}H_9 \cdot S \cdot (HO_2C)C_6H_2(CO_2H)C_6H_4$ . *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 2.6-Dimercapto-anthracen und Kalilauge unter Einleiten von Stickstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 496078; *Frdl.* 16, 1358). — Orangefarbenes Pulver. Löst sich in Alkali mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit braunolivgrüner, rasch in Grüngrau übergehender Farbe.

**1-[Anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2), [Anthrachinonyl-(2)]-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-sulfid**  $C_{20}H_{14}O_4S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_4$  (E I 496). *B.* Aus 1-Diazo-anthrachinon-carbonsäure-(2) und dem Natriumsalz des 2-Mercapto-anthrachinons in schwefelsaurer Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 460087; *Frdl.* 16, 1250).

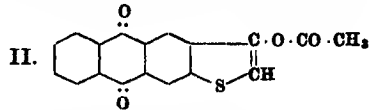
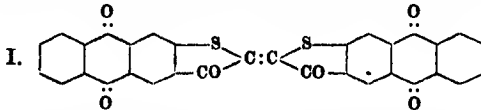
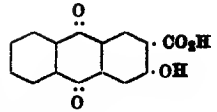
**2.7-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)-mercapto]-anthrachinon**  $C_{44}H_{30}O_{10}S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2 \cdot S \cdot (HO_2C)C_6H_2(CO_2H)C_6H_4$ . *B.* Man gibt eine Lösung von 2.7-Dimercapto-anthrachinon in Natronlauge zu einer stark schwefelsauren Lösung von 1-Diazo-anthrachinon-carbonsäure-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 475688; *Frdl.* 16, 1361). — Gelber Niederschlag. — Liefert beim Kochen mit Benzotrichlorid einen gelben Küpenfarbstoff.

**1-Rhodan-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_9O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S \cdot CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Kaliumrhodanid in Wasser auf 90—100° (I. G. Farbenind., D.R.P. 460087; *Frdl.* 16, 1250; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 206054; *Frdl.* 9, 700). — Liefert mit diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin bei 40° 1-[2.5-Dichlor-phenylmercapto]-anthrachinon-carbonsäure-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 460087).

**1-Carboxymethylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2), Anthrachinon-carbonsäure-(2)-thioglykolsäure-(1)**  $C_{17}H_{10}O_6S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einrühren einer stark schwefelsauren Lösung von 1-Diazo-anthrachinon-carbonsäure-(2) in eine Lösung von Thioglykolsäure in Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 469911; *Frdl.* 16, 1251). — Gelbbraunes Pulver. *F:* 315—316° (Zers.). Löst sich in Schwefelsäure mit violetter und in Natronlauge mit braungelber Farbe und gelber Fluorescenz.

3. **3-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_8O_5$ , s. nebenstehende Formel.

**3-Carboxymethylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2), Anthrachinon-carbonsäure-(2)-thioglykolsäure-(3)**  $C_{17}H_{10}O_6S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit thioglykolsaurem Natrium im Rohr auf  $120^\circ$  (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 425352; *Frdl.* 15, 708). Aus 3-Mercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) und Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge bei ca.  $70^\circ$  (Ges. f. chem. Ind. Basel). — Gelbes Pulver. Bräunt sich bei ca.  $190^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, Nitrobenzol, Eisessig und heißem Wasser. Leicht löslich in Alkali mit grüngelber, in konz. Schwefelsäure mit tiefscharlachroter, in Chlorsulfonsäure mit bräunlich orangefarbener Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf  $190-200^\circ$  5,6; 5',6'-Diphthalyl-thioindigo

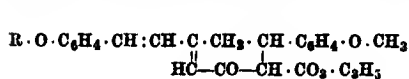


(Formel I; Syst. Nr. 2798). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 4-Acetoxy-[anthrachinono-2':3':2.3-thiophen] (Formel II; Syst. Nr. 2538). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 425352.

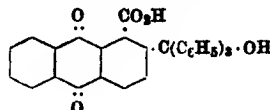
### i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$ .

**2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2-oxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{24}H_{24}O_5$ , Formel III (R = H). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Oxy-2'-methoxy-distyrylketon mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HELLBRON, FORSTER, *Soc.* 125, 2067). — Gelbe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F:  $159-161^\circ$ . Löst sich in verd. Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

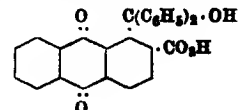
**2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester**  $C_{26}H_{26}O_5$ , Formel III (R =  $CH_3$ ). *B.* Beim Kochen von Bis-[2-methoxy-styryl]-keton mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HELLBRON, FORSTER, *Soc.* 125, 2067). — Blaßgelbe Nadeln (aus Ligroin). F:  $159^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, mäßig in heißem Ligroin, unlöslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe.



III.



IV.



V.

### k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_5$ .

**2 (oder 1) - [α - Oxy - benzhydryl] - anthrachinon - carbonsäure-(1 oder 2)**  $C_{28}H_{18}O_5$ , Formel IV oder V. *B.* Durch Einw. von Sodalösung auf das entsprechende Lacton (Syst. Nr. 2502) (MACHEK, GRAF, *M.* 50, 8). — Wurde nicht rein erhalten. Pulver. F:  $143-146^\circ$ . [BEHRLE]

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_{14}O_6$ .**

1. **2,4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1,3)**  $C_{10}H_{14}O_6$  —  
 $CH_3 \diagdown C \begin{matrix} \text{CH}(CO_2H) \cdot \text{CH}(CH_3) \\ \text{HO} \diagup \quad \quad \quad \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$

Diäthylester, „Äthyliden-bis-acetessigester“  $C_{14}H_{22}O_6 =$   
 $CH_3 \diagdown C \begin{matrix} \text{CH}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{CH}(CH_3) \\ \text{HO} \diagup \quad \quad \quad \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ . Ketonform, β-Ester (H 1014). Zur Darstellung durch Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Alkohol vgl. HORNING, DENKAS, FIELD, *Org. Synth.* 27 [1947], 24.

Äthylester-1-menthylester  $C_{22}H_{36}O_6 = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 oder  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$  bzw. desmotrope Formen. Konstitution nach RUPE, Priv.-Mitt. [1932]. — B. Beim Erhitzen des Diäthylesters mit 1 Mol l-Menthol auf 150—160° (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 679). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.  $[\alpha]_D^{20} = -29,0^\circ$  (Benzol;  $p = 5$ ); Rotationsdispersion in Benzol: R., B. — Bei Versuchen zur Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol entstanden l-Menthol, geringe Mengen einer Säure ( $Kp_{11}$ : 195°) und harzige Produkte. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol l-Menthol den niedriger-schmelzenden Di-1-menthylester.

Semicarbazon des Äthylester-1-menthylesters  $C_{22}H_{36}O_6N_2 = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . Krystalle. F: 169—170° (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 680).

Höher-schmelzender Di-1-menthylester  $C_{30}H_{50}O_6 = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$  bzw. desmotrope Form. Konstitution nach RUPE, Priv.-Mitt. [1932]. — B. Durch Kondensation von Acetessigsäure-1-menthylester mit Acetaldehyd in Gegenwart von Piperidin in wenig Alkohol unter Eiskühlung (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 675). Bildung aus der niedriger-schmelzenden Form s. bei dieser. — Nadeln. F: 200°. Die 10%ige Lösung des aus Acetessigsäure-1-menthylester erhaltenen Präparats in Benzol erstarrt unterhalb 20° gallertartig und zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -49,0^\circ$ ; die Lösung des aus der niedriger-schmelzenden Form erhaltenen Präparats ist unterhalb 20° beständig und zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -68,0^\circ$ ; Rotationsdispersion der beiden Präparate in Benzol: R., B. — Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther höher-schmelzenden 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-1-menthylester (S. 599).

Niedriger-schmelzender Di-1-menthylester  $C_{30}H_{50}O_6 = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . Konstitution nach RUPE, Priv.-Mitt. [1932]. — B. Durch Einw. von 2 Mol l-Menthol auf den Diäthylester oder von 1 Mol l-Menthol auf den Äthylester-1-menthylester bei 150—160° (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 676, 680). Wurde einmal neben dem höher-schmelzenden Di-1-menthylester bei der Kondensation von Acetessigsäure-1-menthylester mit Acetaldehyd in Gegenwart von Piperidin erhalten (R., B., *Helv.* 7, 675, 676). — Krystalle. F: 152—153°. Ziemlich schwer löslich in Benzol.  $[\alpha]_D^{20} = -27,4^\circ$  (Benzol;  $p = 5$ ); Rotationsdispersion in Benzol: R., B. — Geht beim Verdunsten der Lösung in Benzol und nachfolgenden Trocknen bei 100° in den höher-schmelzenden Di-1-menthylester über. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther entsteht niedriger-schmelzender 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-1-menthylester (S. 598).

Semicarbazon des höher-schmelzenden Di-1-menthylesters  $C_{31}H_{52}O_6N_2 = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196—197° (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 677).

Semicarbazon des niedriger-schmelzenden Di-1-menthylesters  $C_{31}H_{52}O_6N_2 = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166° (RUPE, BECHERER, *Helv.* 7, 677).

2. 4-Methyl-3-acetyl-cyclopentanol-(4)-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{10}H_{14}O_6$  —  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  <sup>1)</sup>. B. Entsteht bei der Ozonspaltung von cis-[4.5-Dimethyl-(HO)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·CH·CO<sub>2</sub>H].  $\Delta^4$ -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid in Chloroform (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 903). — Schmilzt bei 186° unter Bildung eines nicht näher beschriebenen Anhydrids.

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_6$ .

[Cyclopentanol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1').  
 1.1-Pentamethylen-cyclopentanol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)  $C_{12}H_{16}O_6 =$

$\text{H}_1 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CO}$ . Diese Konstitution kommt der E I 501 als

<sup>1)</sup> Die näherliegende Formulierung als 2.7-Dioxo-octan-dicarbonsäure-(4.5) ( $\alpha\alpha'$ -Di-acetonyl-bernsteinsäure)  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  wurde von den Autoren verworfen, weil eine Oxydation zu  $\beta\beta'$ -Dicarboxy-adipinsäure nicht gelang.

trans-1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, SEELEY, *Soc.* 1927, 1687).

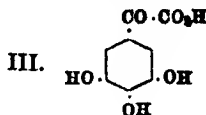
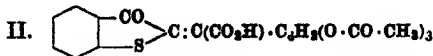
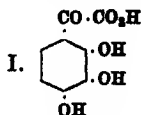
## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_6$ .

[5-Methyl-cyclopentanol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexanspiran-(1.1'), 5-Methyl-1.1-pentamethylen-cyclopentanol-(3)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)  $C_{11}H_{18}O_6 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{array}$ . Diese Konstitution kommt der EI 501 als trans-4-Methyl-1-cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, SEELEY, *Soc.* 1927, 1687).

## c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_6$ .

1. 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxylsäure, 2.3.4-Trioxy-benzoylameisensäure  $C_8H_8O_6$ , Formel I. B. Durch Verseifung des Methylesters mit siedendem Wasser (FINGER, EIRICH, *J. pr.* [2] 108, 250). — Orangefelbe Nadeln mit  $2H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei  $171^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf ca.  $135^\circ$  [2.3.4-Trioxy-benzyliden]-anilin (Syst. Nr. 1604). Gibt mit 3-Oxy-thionaphthen und Acetanhydrid bei Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure 3-Oxo-2-[2.3.4-triacetoxy- $\alpha$ -carboxy-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen (Formel II; Syst. Nr. 2626). — Natriumsalz  $NaC_8H_7O_6$ . Nadeln (aus verd. Alkohol).



Semicarbazon  $C_8H_8O_6N_2 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei  $230^\circ$  unter Braunfärbung (FINGER, EIRICH, *J. pr.* [2] 108, 251).

Methylester  $C_8H_8O_6 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Kondensation von Pyrogallol mit Cyanameisensäuremethylester bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und kurze Behandlung des Reaktionsprodukts mit kaltem Wasser (FINGER, EIRICH, *J. pr.* [2] 108, 249). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F:  $115^\circ$ . — Wird durch Wasser beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren verseift.

### 2. 3.4.5-Trioxy-phenylglyoxylsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylameisensäure $C_8H_8O_6$ , Formel III.

3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanid  $C_{11}H_{11}O_6N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$  (H 1017). Zur Bildung aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und Blausäure (H 1017 im Artikel 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure) vgl. MARSH, STEPHEN, *Soc.* 127, 1635. — Gibt bei der Umsetzung mit Resorcin in Äther + Chloroform bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei  $0^\circ$  und Hydrolyse des entstandenen salzsauren Imids das Lacton der 2.4.2'.4'.Tetraoxy-3'''.4'''.5'''.trimethoxy-triphenyllessigsäure (Syst. Nr. 2569); reagiert analog mit Phloroglucin (BOESCHE, WALTER, NIEMANN, *B.* 62, 1360; vgl. M., *St.*, *Soc.* 127, 1637).

### 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_6$ .

1.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[2.4.6-trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Trioxy-benzoylessigsäure  $C_8H_8O_6 = {}^{2.4.6}(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Nitril, 2-Cyanacetyl-phloroglucin  $C_8H_8O_6N = (\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (E I 502). Konnte nach den Angaben von SONN (*B.* 50, 1295) nicht erhalten werden (SHINODA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 111; *C.* 1928 I, 333).

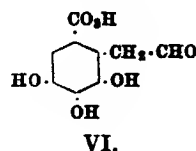
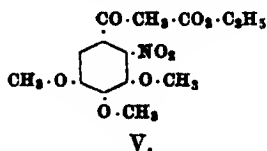
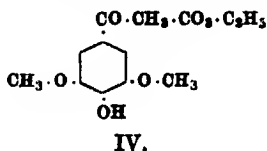
2.  $\beta$ -Oxo- $\beta$ -[3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylessigsäure, Galloylessigsäure  $C_8H_8O_6 = {}^{3.4.5}(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester, Syringoylessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{14}O_6$ , Formel IV. B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -[O-Acetylsyringoyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 764) mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in verd. Ammoniak (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1554). — Prismen (aus Methanol oder Wasser). F:  $92^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich

leicht in Äther. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine smaragdgrüne Färbung, die rasch über Olivfarben in Braunrot umschlägt; das nicht näher beschriebene Benzoylderivat gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine karminrote Färbung. — Kupfersalz. Braun. Unlöslich in Wasser.

**3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester, Trimethylgalloylessigsäure-äthylester**  $C_{14}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (H 1018; E I 502). Bei der Darstellung aus Trimethylgallessäuremethylester und Essigester in Gegenwart von Natrium (E I 502) setzt man zur Einleitung der Reaktion etwas Methanol zu (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 270). — Bei der Einw. von Diacetylperoxyd auf die Kaliumverbindung in Benzol, anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei 30–40°, entsteht 3.4.5-Trimethoxy- $\alpha$ -acetoxy-benzoylessigsäure-äthylester (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1551).

**3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoylessigsäure-äthylester, [O-Benzyl-syringoyl]-essigsäure-äthylester**  $C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -[O-Benzyl-syringoyl]-acetessigsäure-äthylester mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in verd. Ammoniak (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1556). — Prismen (aus Methanol), Tafeln (aus Petroläther). F: 67°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Methanol, schwer in Petroläther. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine karminrote Färbung. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 175–180° entsteht 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-acetophenon (B., R., *Soc.* 1928, 1564). Oxydation der Kaliumverbindung mit Diacetylperoxyd in Benzol + Äther unterhalb 15°: B., R., *Soc.* 1928, 1545, 1558. Beim Behandeln der Kaliumverbindung mit Dibenzoylperoxyd in Benzol in der Kälte und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser im Rohr auf 160–170° bilden sich 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy- $\omega$ -benzyloxy-acetophenon und 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoesäure; bei einem Versuch entstand auch  $\omega$ -Oxy-3.5-dimethoxy-4-benzyloxy-acetophenon (B., R., *Soc.* 1928, 1557). Bei der Oxydation des freien Esters mit Bleitetraacetat in Eisessig oder besser der Kaliumverbindung mit Bleitetraacetat oder Jod in Benzol erhält man  $\alpha, \alpha'$ -Bis-[O-benzyl-syringoyl]-bernsteinsäure-diäthylester (S. 776) (B., R., *Soc.* 1928, 1558). — Kupfersalz  $Cu(C_{20}H_{21}O_8)_2$ . Hellgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 212° (B., R., *Soc.* 1928, 1557).



**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester, Trimethyläthernitrogalloyl-essigsäure-äthylester**  $C_{14}H_{15}O_8N$ , Formel V. B. Beim Eindampfen der Natriumverbindung des  $\alpha$ -[2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylesters mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in verd. Ammoniak (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 505). — Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-acetophenon. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 4-Oxy-6.7.8-trimethoxy-2-äthoxy-chinolin-N-oxyl. —  $KC_{14}H_{15}O_8N$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoylessigsäure-nitril, Trimethyläthernitrogalloyl-acetonitril**  $C_{13}H_{13}O_8N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Kochen von [2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester (S. 770) mit 20%iger Salzsäure (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Ligroin und verd. Sodalösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

**3.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[2.4.6-trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Trioxy-phenyl-brenztraubensäure**  $C_9H_8O_5 = 3 \cdot 4 \cdot 6(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**2.4.6-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{12}H_{14}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[2.4.6-trimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) (Syst. Nr. 4300) mit 10%iger Natronlauge (FREUDENBERG, HARDER, *A.* 451, 218). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in kalter alkalischer Lösung 2.4.6-Trimethoxy-phenyllessigsäure.

**4.  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-phenyl-brenztraubensäure**  $C_9H_8O_5 = 3 \cdot 4 \cdot 5(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{11}H_{12}O_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-5-acetoxy-benzyliden]-oxazolone-(5)

mit 10%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom (MAUTHNER, A. 449, 107). — Liefert bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxyd in kalter essigsaurer Lösung 3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenyl-essigsäure.

**3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure**  $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (H 1018). Zur Bildung durch Kochen von 2-Phenyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) mit Natronlauge vgl. BAKER, ROBINSON, Soc. 1929, 157.

$\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure,  $\alpha$ -Benzamino-3.4.5-trimethoxy-zimtsäure  $C_{12}H_{14}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzyliden]-oxazolone-(5) mit 1%iger Sodalösung (SONN, B. 58, 1106). — Nadeln oder Tafeln (aus Essigester). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Essigester, sehr schwer in Äther, Benzol und Wasser. — Liefert bei wiederholtem Erwärmen mit Dimethylsulfat und 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad  $\alpha$ -[Methyl-benzoyl-amino]-3.4.5-trimethoxy-zimtsäure (Syst. Nr. 1913).

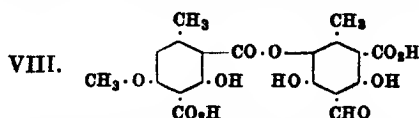
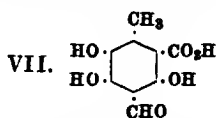
**3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim**  $C_{12}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$  (H 1018). Gibt bei kurzem Erwärmen mit Acetanhydrid 3.4.5-Trimethoxy-phenylacetonitril (BAKER, ROBINSON, Soc. 1929, 157).

**5. 3.4.5-Trioxo-2-[ $\beta$ -oxo-äthyl]-benzoesäure, 4.5.6-Trioxo-2-carboxy-phenylacetaldehyd**  $C_9H_8O_6$ , Formel VI auf S. 747.

**4.5.6-Trimethoxy-2-carboxy-phenylacetaldehyd**  $C_{12}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Bei kurzem Kochen von 5.6.7-Trimethoxy-isocumarin mit 1 Mol 0,1 n-Natronlauge (TSCHITSCHABIN, Mitarb., A. 469, 100, 118). — Krystalle mit  $1/3$   $C_6H_6$  (aus Benzol), lösungsmittelfreie Prismen (durch Ansäuern der Reaktions-Lösung). Schmilzt bei 122–128° und geht dabei wieder in 5.6.7-Trimethoxy-isocumarin über.

**6. 3.5.6-Trioxo-1-methyl-4-formyl-benzol-carbonsäure-(2), 3.4.6-Trioxo-2-methyl-5-formyl-benzoesäure**  $C_9H_8O_6$ , Formel VII.

**4.6-Dioxy-3-[6-oxo-4-methoxy-2-methyl-5-carboxy-benzoyloxy]-2-methyl-5-formyl-benzoesäure, 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure-[4.6-dioxy-2-methyl-5-formyl-3-carboxy-phenylester]-(3), Thamnolsäure**  $C_{19}H_{18}O_{11}$ , Formel VIII. Zur Zusammensetzung vgl. ASAHINA, IHARA, B. 62, 1197; zur Konstitution vgl. A., HIRAIWA, B. 69 [1936], 330; vgl. s. A., I., B. 62, 1199; 65 [1932], 55; A., FUZIKAWA, B. 65, 58. — Mit Thamnolsäure wahrscheinlich identisch ist Hirtellsäure, die von ZOFF in den Flechten *Usnea hirta* L. (Z., A. 327 [1903], 352), *U. florida* L. (Z., A. 336 [1904], 79; ZOFF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 258, 359), *U. dasypoga* Ach. und *Hypogymnia obscurata* Ach. (Z., Flechtenstoffe, S. 258) gefunden wurde (SCHÖPF, HEUCK, DUNTZE, A. 491 [1931], 251; ASAHINA, HIRAIWA, B. 72 [1939], 1403).



V. In den Flechten *Thamnolia vermicularis* Sw. (ZOFF, C. 1898 II, 54; A. 324 [1902], 70; HESSE, J. pr. [2] 58 [1898], 466; 62 [1900], 441; 63 [1901], 536; vgl. s. ASAHINA, YASUE, B. 70 [1937], 1496), *Cladonia strepsilis* Ach. (Z., A. 327 [1903], 335), *Cl. macilenta* Hoffm. (Z., C. 1908 I, 2182; HE., J. pr. [2] 92 [1915], 449), *Cl. digitata* Schaer. (Z., C. 1908 I, 2182), *Cl. fimbriata* L. (HE., J. pr. [2] 88 [1911], 58, 60), *Cl. delicata* Ehrh. (Z., C. 1908 I, 2183, 2184) sowie *Cl. fiabelliformis* v. *polydactyla* (ASAHINA, IHARA, B. 62, 1199). — Zur Isolierung extrahiert man die zerschnittenen Flechten erst mit Äther bei Zimmertemperatur, dann mit kaltem Aceton, und engt den Aceton-Auszug ein (A., I., B. 62, 1199). Entfernung von Usninsäure aus einem Handelspräparat durch Extraktion mit Äther und Benzol: A., HIRAIWA, B. 69, 330.

Fast farblose Prismen (aus Aceton beim Verdunsten). Zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 223° (KOLLER, HAMBURG, M. 65 [1935], 375; vgl. ASAHINA, HIRAIWA, B. 69 [1936], 331). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther (HESSE, J. pr. [2] 58 [1898], 466; W. ZOFF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 266; A., IHARA, B. 62, 1200). Die Lösungen in Alkaliläugen, Alkalicarbonat- und -dicarbonat-Lösungen sowie in Ammoniak sind gelb (HE., J. pr. [2] 58, 466; A., I., B. 62, 1200). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarbig (A., YANAGITA, B. 66 [1933], 36; A., HI., B. 68 [1935], 1710). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (HE., J. pr. [2] 58, 466; A., I., B. 62, 1200; Z., Flechtenstoffe, S. 266). Beim Erwärmen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform entsteht eine rotgelbe Lösung, die grün



fluoresciert (Z., Flechtenstoffe, S. 267; A., I., B. 62, 1200). Läßt sich mit 0,1 n-Lauge und Hämatoxylin als Indikator annähernd als dreibasische Säure titrieren (A., I., B. 62, 1197, 1200).

Thamnolsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung (Hesse, J. pr. [2] 62 [1900], 442). Beim Kochen mit Natriumsulfit in Kaliumdicarbonat-Lösung erhält man 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure (S. 387) und Thamol (2.3.6-Trioxo-4-methyl-benzaldehyd; E II 8, 448) (ASAHINA, IHARA, B. 62, 1206; 65 [1932], 55; A., SIMOSATO, B. 71 [1938], 2561). Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge unter Zusatz von Zinkstaub oder beim Erwärmen mit Kaliumdicarbonat und Wasser auf 90–95° Everninsäure (6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, S. 273) und Orcinmonomethyläther; Everninsäure entsteht auch beim Behandeln mit Barytwasser im Wasserbad unter Durchleiten von Wasserstoff (A., I., B. 62, 1201, 1202; vgl. Hesse, J. pr. [2] 62, 442; 63, 536). Thamnolsäure gibt bei längerem Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 150° Everninsäuremethylester (A., I., B. 62, 1203). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 150°, beim Erhitzen mit Pelargonsäure bis auf 200° oder besser bei 3 1/2-stdg. Kochen mit 95%iger Ameisensäure Thamol und Paraorsellinsäure-monomethyläther (S. 276); beim Erhitzen mit Eisessig bildet sich auch etwas Orcinmonomethyläther (A., I., B. 62, 1203, 1204; A., FUJIKAWA, B. 65, 58). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 170–200° Everninsäureanilid, Orcinmonomethyläther und harzige Produkte (A., I., B. 62, 1202).

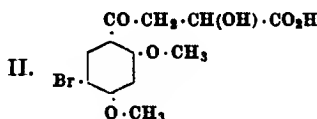
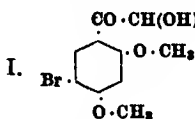
Thamnolsäure schmeckt anfangs sehr schwach bitter, später etwas süßlich (Hesse, J. pr. [2] 62 [1900], 441). — Farbreaktionen s. S. 748. — Bariumsalz. Gelb. Löslich in Wasser (H., J. pr. [2] 58 [1898], 467; 62 [1900], 442).

### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>.

1. *β*-Oxy-*γ*-oxo-*γ*-[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, *β*-Oxy-*β*-[2.4-dioxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

*β*-Oxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Br, Formel I. B. Beim Schütteln von *β*-Brom-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit 10%iger Soda-lösung (RICE, Am. Soc. 50, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 179° (Zers.).

*β*-Methoxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Br = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·CO·CH(O·CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Beim Kochen von *β*-Oxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit Methyljodid und Silberoxyd in Methanol (RICE, Am. Soc. 50, 234). — Nadeln (aus Methanol). F: 134,5°.



2. *α*-Oxy-*γ*-oxo-*γ*-[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, *α*-Oxy-*β*-[2.4-dioxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CO<sub>2</sub>H.

*α*-Oxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Br, Formel II. B. In geringer Menge bei längerem Kochen von *β*-[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure oder deren Methylester mit verd. Salzsäure (RICE, Am. Soc. 50, 234). — Nadeln (aus Chloroform). F: 172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform.

*α*-Methoxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Br = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·CO·CH<sub>2</sub>·CH(O·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Beim Behandeln von *β*-Brom-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit eiskalter Natriummethylat-Lösung (RICE, Am. Soc. 50, 234). Entsteht als Hauptprodukt beim Verrühren von *β*-[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester mit einer zur Lösung ausreichenden Menge Methanol und einigen Tropfen konz. Kalilauge unter Kühlung mit Kältemischung (R., Am. Soc. 50, 233). Aus dem Methylester durch sehr vorsichtige Behandlung mit Alkali (R., Am. Soc. 50, 234). — Krystalle (aus Methanol + Chloroform). F: 189°. Schwer löslich in Äther, Benzol und heißem Chloroform, sehr leicht in Methanol.

*α*-Äthoxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Br = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·CO·CH<sub>2</sub>·CH(O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RICE, Am. Soc. 50, 234, 235). — Krystalle (aus Benzol, Alkohol oder Chloroform + Petroläther). F: 139–140°. Löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

*α*-Methoxy-*β*-[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Br = (CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·CO·CH<sub>2</sub>·CH(O·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Neben geringeren Mengen der entsprechenden Säure beim Verrühren einer Lösung von *β*-[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester in Methanol + Chloroform mit einigen Tropfen konz. Kalilauge unter Kühlung mit Kältemischung (RICE, Am. Soc. 50, 233). — Nadeln (aus Methanol). F: 117°. Löslich in

kalttem Chloroform und in warmem Äther, Benzol und Methanol. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure und deren Methyl ester.

$\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{16}H_{21}O_6Br = (CH_2 \cdot O)_2 C_2H_5Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RICE, *Am. Soc.* 50, 234). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 97°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, heißem Methanol und heißem Alkohol. — Bei vorsichtiger Einw. von alkoh. Kalilauge entstehen  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure und  $\beta$ -[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure.

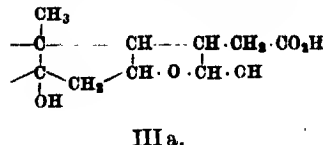
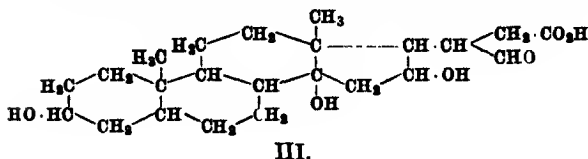
3.  $\alpha$ -[3.4.5-Trioxo-benzoyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Galloyl-propionsäure  $C_{10}H_{10}O_6 = 2.4.5(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{15}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 112, 270). — Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure 3.4.5-Trimethoxy-propiphenon.

$\alpha$ -[2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $C_{15}H_{19}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Kaliumverbindung des 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylesters und Methyljodid in siedendem Alkohol (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 505). — Schweres rotes Öl. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und verd. Sodalösung. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tiefrote Färbung. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-propiphenon.

#### 4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{36}O_6$ .

*Isogitoxigeninsäure*  $C_{23}H_{36}O_6$ , Formel III bzw. IIIa, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



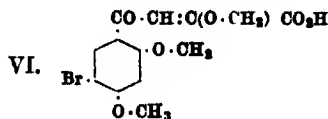
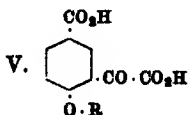
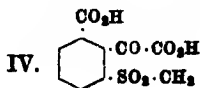
#### d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_6$ .

##### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9 H_8 O_6$ .

1. 6-Oxy-2-carboxy-phenylglyoxyssäure  $C_9 H_8 O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CO_2H$ .

6-Methylsulfon-2-carboxy-phenylglyoxyssäure  $C_{10} H_8 O_7 S$ , Formel IV. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 5-Methylmercapto-tetralin (E II 6, 536) mit der 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2342). — Körnige Krystalle. Zersetzt sich von 250° an. — Gibt bei weiterer Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung 3-Methylsulfon-phthalsäure (S. 352) in mäßiger Ausbeute. —  $BaC_{10} H_8 O_7 S + 3H_2O$ . Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester  $C_{14} H_{16} O_8 S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Sehr zähes Öl.  $KP_{12}$ : 230° (v. BRAUN, *B.* 56, 2342).



2. 6-Oxy-3-carboxy-phenylglyoxyssäure  $C_9 H_8 O_6$ , Formel V (R = H).

6-Methoxy-3-carboxy-phenylglyoxyssäure  $C_{10} H_8 O_6$ , Formel V (R =  $CH_3$ ). *B.* Neben 4-Methoxy-isophthalsäure bei der Oxydation von 4-Methoxy-3-[ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -tetrachlor-äthyl]-benzoesäure (S. 161) mit Permanganat in siedender Sodalösung (CHATTAWAY, CALVERT, *Soc.* 1928, 2916, 2917). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 254—255°. Leicht löslich in siedendem Eisessig. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 231° (Zers.).

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_6$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.4-dioxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{11}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  s. u.

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{13}O_6Br$ , Formel VI. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (Gemisch von Stereoisomeren, S. 730) mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (RICE, *Am. Soc.* 50, 1482, 1488). In geringer Menge bei kurzer Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 50, 1490). — Gelbliches Pulver. F: 202°. Unlöslich in heißem Methanol.

$\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{14}H_{15}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* In geringer Menge bei kurzer Einw. von alkoh. Kalilauge auf  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (RICE, *Am. Soc.* 50, 1490). — Gelbliches Pulver. F: 197°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung  $\alpha, \alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester (S. 752) und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (s. u.); bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht nur die letztgenannte Verbindung (R., *Am. Soc.* 50, 1490).

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{14}H_{15}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a) Höhererschmelzende Form. *B.* Neben anderen Produkten bei  $1/2$ -stdg. Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung oder mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (RICE, *Am. Soc.* 50, 1485, 1488). — Nadeln (aus Methanol). F: 157°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Permanganat in Aceton. Gibt mit Brom in Chloroform bei 0°  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (S. 753), in der Wärme  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (s. u.). Liefert bei kurzer Einw. von konz. Salzsäure  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 752). Bei kurzem Erhitzen mit wasserfreier methylalkoholischer Kalilauge entstehen  $\alpha, \alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (S. 752) und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (s. u.).

b) Niedrigererschmelzende Form. *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (s. u.) oder deren Methylester und überschüssigem Diazomethan in Äther oder besser in Chloroform + Methanol (RICE, *Am. Soc.* 50, 1487, 1488). — Nadeln (aus Methanol). F: 113°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° das gleiche Dibromid wie der höhererschmelzende Ester.

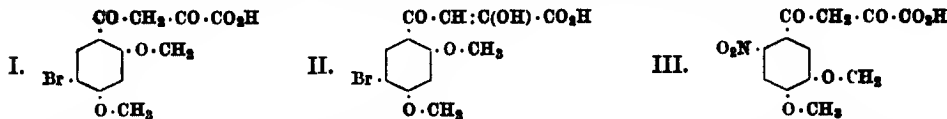
$\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $C_{16}H_{19}O_6Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH : C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit ca. 2 Mol Natriumäthylat-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489). — Asbestähnliche Kristalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 162°. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester und geringe Mengen der entsprechenden freien Säure.

$\beta$ -Brom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $C_{14}H_{14}O_6Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CBr : C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus höhererschmelzendem  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester und Brom in warmem Chloroform (RICE, *Am. Soc.* 50, 1486). Aus  $\alpha, \alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (S. 752) und Brom bei Zimmertemperatur (R., *Am. Soc.* 50, 1487). — Nadeln (aus Methanol). F: 123°.

## 2. $\alpha, \gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, 2.4-Dioxy-benzoylbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure bzw.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure  $C_{13}H_{11}O_6Br$ , Formel I bzw. II auf S. 752. Ist in festem Zustand vollständig enolisiert (RICE, *Am. Soc.* 50, 1488). — *B.* Bei kurzem Kochen von  $\alpha, \alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (S. 752) mit Eisessig (R., *Am. Soc.* 50, 1487). Durch Verseifen von  $\alpha, \alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester (S. 752) oder von  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (s. o.) mit alkoh. Kalilauge (R., *Am. Soc.* 50, 1489). Neben anderen Produkten beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit Natriumäthylat-Lösung oder mit methylalkoholischer Kalilauge (R., *Am. Soc.* 50, 1482, 1487, 1488). Beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart einer Spur Wasser (R., *Am. Soc.* 50, 1489). Bei kurzem Erhitzen von niedrigererschmelzendem

$\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 733) oder von höherschmelzendem  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751) mit methylalkoholischer Kalilauge, neben  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (R., *Am. Soc.* 50, 1488). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform, Methanol oder Benzol). F: 179° (Zers.) (R., *Am. Soc.* 50, 1487). — Entfärbt Permanganat in Aceton (R., *Am. Soc.* 50, 1482). Liefert mit Brom in Chloroform bei 0° [5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-brombrenztraubensäure (?) (R., *Am. Soc.* 50, 1483, 1487). Gibt mit Diazomethan in absol. Äther erst  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester, dann niedrigerschmelzenden  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751), der bei der Einw. von Diazomethan in Chloroform + Methanol sofort erhalten wird (R., *Am. Soc.* 50, 1487, 1488).



$\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Br}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure bei 1-stdg. Kochen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 50, 1482, 1487) oder auch bei kurzem Erhitzen von niedrigerschmelzendem  $\beta$ -Brom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 733) oder von höherschmelzendem  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751) mit wasserfreier methylalkoholischer Kalilauge (R., *Am. Soc.* 50, 1488). — Würfel (aus Chloroform). F: 152°. — Geht beim Auflösen in siedendem Eisessig in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 751) über.

5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure-methylester bzw.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Ist die reine Enolform (RICE, *Am. Soc.* 50, 1486). — *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure bei kurzer Einw. von Diazomethan in absol. Äther (R., *Am. Soc.* 50, 1487). Durch Einw. von konz. Salzsäure auf höherschmelzenden  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751) oder auf  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester (s. u.) (R., *Am. Soc.* 50, 1486, 1487). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 168°. Gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. — Liefert mit überschüssigem Diazomethan in Äther niedrigerschmelzenden  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester (S. 751). — Kupfersalz. Olivgrün.

$\alpha$ - $\alpha$ -Dimethoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch kurzes Kochen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung (RICE, *Am. Soc.* 50, 1482, 1486). — Nadeln (aus Methanol). F: 128°. — Reagiert mit Brom bei Zimmertemperatur unter Bildung von  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester. Wird durch kalte konzentrierte Salzsäure langsam in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester übergeführt.

5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Neben geringen Mengen der freien Säure bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-äthylester oder von  $\alpha$ - $\alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit konz. Salzsäure (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Unlöslich in siedendem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. —  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Br})_2$ . Olivgrün.

$\alpha$ - $\alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Br}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei kurzem Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit (RICE, *Am. Soc.* 50, 1489). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure, neben  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 751) (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert bei der Verseifung mit Alkalien  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure, bei der Verseifung mit Salzsäure hauptsächlich deren Äthylester (s. o.).

[5-Brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-brombrenztraubensäure (?)  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Br}_2$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure und Brom in Chloroform bei 0° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1483, 1487). — Pulver (aus Chloroform). F: 170°.

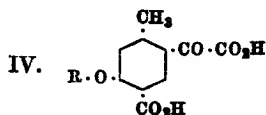
$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester  $C_{14}H_{18}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CBr(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester und Brom in Chloroform bei 0° (RICE, *Am. Soc.* 50, 1484, 1485, 1486). — Pulver. F: 97°. — Unbeständig. Verwandelt sich beim Aufbewahren in ein hochschmelzendes Produkt. Geht beim Umkrystallisieren aus Methanol in  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-2.4-dimethoxy-benzoyl]-acrylsäure-methylester über.

3.  $\alpha,\gamma$ -Dioxo- $\gamma$ -[3.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, 3.4-Dioxy-benzoylbrenztraubensäure  $C_{10}H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure, 6-Nitro-veratroylbrenztraubensäure  $C_{12}H_{11}O_6N$ , Formel III. *B.* Bei der Kondensation von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-acetophenon mit Oxalsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 125, 654). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 163°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv braunrote Färbung. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 4-Oxy-6.7-dimethoxy-chinolin-carbonsäure-(2). — Eine mit etwas  $Na_2S_2O_4$  versetzte Lösung in warmer Natronlauge färbt Baumwolle bläulichgrün. — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe.

4. 4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenylglyoxylsäure  $C_{10}H_8O_5$ , Formel IV (R = H).

4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{10}O_5$ , Formel IV (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-2-methyl-5-carboxy-mandelsäure mit Permanganat in verd. Kalilauge (MELDRUM, ALMCHANDANI, *J. indian chem. Soc.* 6, 256; *C.* 1929 II, 874). — Nadeln (aus Wasser). F: 211—212°. —  $BaC_{11}H_8O_6 + 2H_2O$ . Mikrokrystallin. Sehr schwer löslich in Wasser.



3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{10}O_6$ .

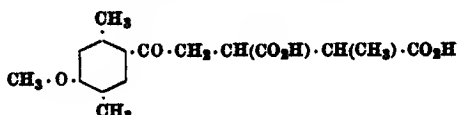
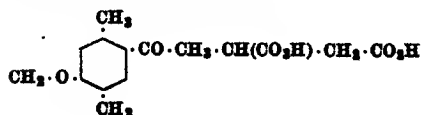
$\alpha,\alpha'$ -Bis- $[\beta$ -amino-4-methoxy- $\alpha$ -cyan-cinnamoyl]-dimethylsulfid, Thio-bis- $[\alpha$ -acetyl-p-methoxy-benzoacetodinitril]  $C_{24}H_{22}O_6N_4S = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$  bzw.  $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-4-methoxy- $\alpha$ -chloroacetyl-zimtsäurenitril (S. 734) und Kaliumhydrosulfid in Alkohol (BENARY, SCHWACH, *B.* 57, 336). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 196—197° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser, mäßig in Alkohol, Aceton und Essigester.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{11}H_{12}O_6$ .

1-Oxy-4-oxo-4-phenyl-butan-dicarbonensäure-(1.2),  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -phenacyl-bernsteinsäure,  $\beta$ -Phenacyl-äpfelsäure  $C_{11}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der H 1022 als  $\alpha$ -Phenacyl-äpfelsäure beschriebenen Verbindung zu (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1820). — *B.* Beim Kochen von 5-Phenyl-2.3-dihydro-furan-dicarbonensäure-(2.3) (Syst. Nr. 2598) mit Wasser (ING, P., *Soc.* 125, 1827). — F: 175—176° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Methanol + Chloroform wieder in 5-Phenyl-2.3-dihydro-furan-dicarbonensäure-(2.3) über.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{16}O_6$ .

3-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-dicarbonensäure-(1.2), [4-Methoxy-2.5-dimethyl-phenacyl]-bernsteinsäure  $C_{14}H_{16}O_6$ , Formel V. *B.* Neben dem zugehörigen Anhydrid (Syst. Nr. 2554) beim Erhitzen von 3-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-tricarbonensäure-(1.1.2) auf 160° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2383). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 148—150°.



6. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{18}O_6$ .

1-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-butan-dicarbonensäure-(2.3),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl-phenacyl]-bernsteinsäure  $C_{15}H_{18}O_6$ , Formel VI. Wahrscheinlich nicht sterisch

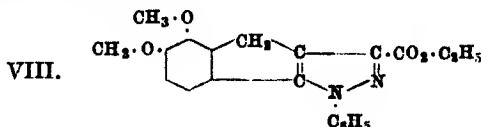
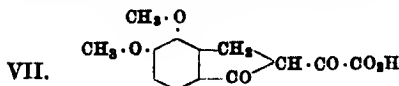
einheitlich. — *B.* Durch Kochen von 4-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-butan-tricarbon-säure-(2.2.3)-triäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2385). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 163—168°. — Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure höherschmelzende und niedriger-schmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure (S. 361) und geringere Mengen einer nicht näher beschriebenen Säure vom Schmelzpunkt 181—182°.

### e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$ .

#### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$ .

4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1)-oxalylsäure-(2)  $C_{11}H_{10}O_6$ , Formel VII. *B.* Durch Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 58, 283). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Färbung.

Äthylester  $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_2H_5 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix} \rangle CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Aufbewahren von 4.5-Dimethoxy-hydrindon-(1) mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Äther (RUHEMANN, *B.* 58, 283). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid und wenig konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad das Pyrazolderivat der Formel VIII (Syst. Nr. 3691).



#### 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_6$ .

1.  $\alpha$ -[2.4-Dioxy-cinnamoyl]-acetessigsäure  $C_{13}H_{12}O_6 = 2 \cdot (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[2.4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{19}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot O)_2C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2.4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoylchlorid und Natriumacetessigester in siedendem Äther (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 454; *C.* 1929 II, 1916). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 95—97°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck [2.4-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-aceton.

2.  $\alpha$ -[2.5-Dioxy-cinnamoyl]-acetessigsäure  $C_{13}H_{12}O_6 = 2 \cdot (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[2.5-Bis-carbomethoxyoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{19}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot O)_2C \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* 9, 457; *C.* 1929 II, 1916). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95—97°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung.

#### 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$ .

1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester bzw. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester  $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot HC \langle \begin{matrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \rangle CH_2$  bzw.  $C_2H_5 \cdot HC \langle \begin{matrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \rangle CH_2$ , „Benzalbisacetessigester“.

Ketonform,  $\beta$ -Ester (H 1025). Reduziert ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung in Gegenwart von Alkali in der Kälte, verd. Fehlingsche Lösung und alkal. Methylenblau-Lösung in der Siedehitze rasch; das Reduktionsvermögen wird durch Kochen mit verd. Alkali zerstört (WASR, *J. biol. Chem.* 66, 67).

Bei der Einw. von Dimethyldihydroresorcin auf nicht näher definierten „Benzalbisacetessigester“ in Gegenwart von Piperidin in Alkohol entsteht Benzyliden-bis-dimethyldihydroresorcin (E II 7, 858) (IONESCU, *Bulet. Cluj* 2, 58; *C.* 1927 I, 602).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_6$ .

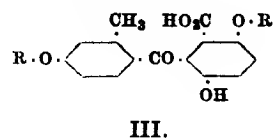
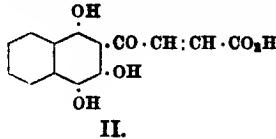
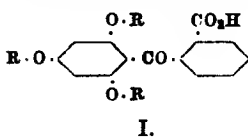
1-Anisyliden-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3)-[ $\beta$ -propionsäure-(4), Anisyliden-tetrahydroanemonsäure  $C_{18}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{cases} CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{cases}$ . B. Durch längeres Aufbewahren von Tetrahydroanemonsäure (S. 596) mit Anisaldehyd in alkal. Lösung (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 35; C. 1922 III, 715). — Gelbe Blättchen. F: 160°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_6$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_6$ .

1. 2'.4'.6'-Trioxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4.6-Trioxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{10}O_6$ , Formel I (R = H).

2'.4'.6'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 2-[2.4.6-Trimethoxy-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel I (R = CH<sub>3</sub>). B. Durch Erwärmen von 3.3-Bis-[2.4.6-trimethoxyphenyl]-phthalid mit Alkohol und konz. Salzsäure und Verseifen des entstandenen Esters mit wäbr. Kalilauge (LUND, *Soc.* 1928, 1574). — Krystalle (aus Toluol). F: 184—185° (korr.).

2. 1.3.4-Trioxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthalin,  $\beta$ -[1.3.4-Trioxynaphthoyl-(2)]-acrylsäure  $C_{14}H_{10}O_6$ , Formel II. B. Durch Reduktion von 3-Oxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4) mit  $Na_2S_2O_6$  in verd. Alkalilauge in Stickstoff-Atmosphäre (SCHOLL, DAHL, HANSGIRG, B. 56, 2555). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Ist bei Zimmertemperatur luftbeständig. Die fuchsinrote alkalische Lösung färbt sich bei längerem Schütteln mit Luft gelb.

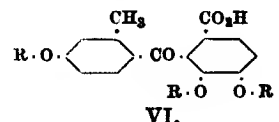
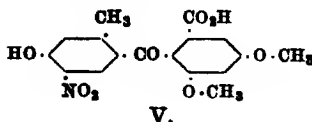
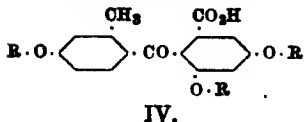
2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_{12}O_6$ .

1. 3.6.4'-Trioxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-2-[4-oxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{12}O_6$ , Formel III (R = H).

6-Oxy-3.4'-dimethoxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (?), 3-Oxy-6-methoxy-2-[4-methoxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure (?)  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel III (R = CH<sub>3</sub>) (?). B. Beim Erhitzen von [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit m-Kresol-methyläther und Aluminiumchlorid auf 75° (GARDNER, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2462). — Prismen (aus Methanol). F: 194° bis 195° (korr.).

2. 4.6.4'-Trioxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dioxy-2-[4-oxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{12}O_6$ , Formel IV (R = H).

4.6.4'-Trimethoxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel IV (R = CH<sub>3</sub>). B. Aus [3.5-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid und m-Kresol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 70° (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2454). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 233° (korr.). — Einw. von rauchender Schwefelsäure + Borsäure: G., A.



5'-Nitro-4'-oxy-4.6-dimethoxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[5-nitro-4-oxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{12}O_6N$ , Formel V. B. Aus [3.5-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid und 4-Nitro-3-oxy-toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 75° (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2454). — Nadeln (aus Methanol). F: 181° (korr.).

3. **5.6.4'-Trioxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-[4-oxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel VI auf S. 755 (R = H).

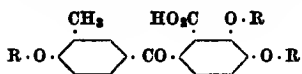
**5.6.4'-Trimethoxy-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_6$ , Formel VI (R =  $CH_3$ ). *B.* In mäßiger Ausbeute aus [3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid und m-Kresol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol bei ca. 70° (BISTEZYCKI, KRAUER, *Helv.* 6, 761). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 167—169°. In der Wärme ziemlich leicht löslich in Methanol und Aceton, ziemlich schwer in Benzol. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit braunlich roter Farbe, die beim Erwärmen in Violettrot übergeht. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer 10%iger Natronlauge 4.5-Dimethoxy-3-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-phthalid, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in heißem Eisessig 5.6.4'-Trimethoxy-2'-methyl-diphenyl-methan-carbonsäure-(2) und geringe Mengen des genannten Phthalids. —  $AgC_{18}H_{17}O_6$ . Amorph, lichtempfindlich.

4. **3.4.4'-Trioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 5.6-Dioxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel VII (R = H).

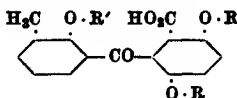
**3.4.4'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 5.6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_6$ , Formel VII (R =  $CH_3$ ). *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 6.7-Dimethoxy-3-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-phthalid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 289). — Krystalle (aus Methanol oder Eisessig). F: 206—206,5° (korr.).

5. **3.6.2'-Trioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel VIII (R und R' = H).

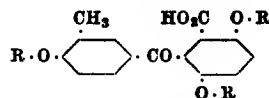
**2'-Oxy-3.6-dimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel VIII (R =  $CH_3$ , R' = H). Zur Konstitution vgl. GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2442. — *B.* Neben überwiegenden Mengen 4.7-Dimethoxy-3.3-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid bei 19-stdg. Erwärmen von [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit o-Kresol und Aluminiumchlorid auf 75° (GR., A., *Am. Soc.* 45, 2449). — Nadeln (aus Methanol). F: 194° (korr.).



VII.



VIII.



IX.

**3.6.2'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[2-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_6$ , Formel VIII (R und R' =  $CH_3$ ). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Dimethylsulfat und Kalilauge (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2449). — Nadeln (aus Methanol). F: 178° (korr.).

6. **3.6.4'-Trioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel IX (R = H).

**3.6.4'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_6$ , Formel IX (R =  $CH_3$ ). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4.7-Dimethoxy-3.3-bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-phthalid beim Erwärmen von [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit o-Kresol-methyläther und Aluminiumchlorid auf 65° (GARDNER, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2460). — Krystallpulver (aus Methanol oder Aceton). F: 192° (korr.). — Liefert bei raschem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis auf 150° 5.8-Dioxy-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon und geringe Mengen 2.5.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon; bei 1/2-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 150° erhält man nur die letztgenannte Verbindung.

7. **3.6.6'-Trioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel X (R und R' = H).

**6'-Oxy-3.6-dimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel X (R =  $CH_3$ , R' = H). *B.* Man erwärmt [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit p-Kresol und Aluminiumchlorid im Laufe von 4 Stdn. auf 70° und hält 9 Stdn. bei dieser Temperatur (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2449). — Tafeln (aus Methanol). F: 218° (korr.). — Gibt bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig Borsäure auf dem Wasserbad 4-Oxy-5.8-dimethoxy-1-methyl-anthrachinon.

**3.6.6'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_6$ , Formel X (R und R' =  $CH_3$ ). *B.* Aus der



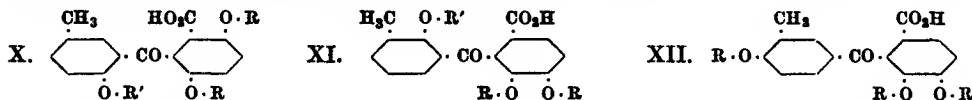
vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Dimethylsulfat und Kalilauge (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2448). Neben geringeren Mengen 4.7-Dimethoxy-3.3-bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-phthalid bei mehrstündigem Erwärmen von [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit p-Kresol-methyläther und Aluminiumchlorid auf 70° (GARDNER, A., *Am. Soc.* 45, 2450). — Prismen (aus Methanol). F: 203—204° (korr.) (GA., A.). — Liefert bei 20 Min. langem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145—155° 4.5.8-Trioxo-1-methyl-anthrachinon (GA., A.).

8. **5.6.2'-Trioxo-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel XI (R und R' = H).

2'-Oxy-5.6-dimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel XI (R =  $CH_3$ , R' = H). B. Durch Kondensation von [3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit o-Kresol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 120—130° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 119, 1341 Anm.; S., *Soc.* 125, 724) oder ohne Lösungsmittel bei ca. 70° (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 288) oder bei Gegenwart von Borsäure bei 170—180° (S., *Soc.* 125, 725). — Prismen (aus Eisessig). F: 250—251° (S.), 253—254° (korr.) (J., A.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig (S.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer, in Alkalien mit gelber Farbe (S.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine schwache rotbraune Färbung (S.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig Borsäure auf 135—140° 1.7.8-Trioxo-2-methyl-anthrachinon (J., A.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° und Schütteln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und Kalilauge erhält man 1.7.8-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon (S., *Soc.* 125, 726).

5.6.2'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[2-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{19}H_{17}O_6$ , Formel XI (R und R' =  $CH_3$ ). B. Durch Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in Alkalilauge und Verseifen des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* 125, 725). — Prismen (aus Methanol). F: 199°. Ziemlich schwer löslich in Methanol.

5.6.2'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 3.4-Dimethoxy-2-[2-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{19}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Verestern der freien Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (SIMONSEN, *Soc.* 125, 726). — Prismen. F: 153—155°.



9. **5.6.4'-Trioxo-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-[4-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel XII (R = H).

5.6.4'-Trimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[4-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{15}O_6$ , Formel XII (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erwärmen von [3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid und o-Kresol-methyläther mit Aluminiumchlorid in Benzol (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* 6, 754) oder ohne Lösungsmittel (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 288) auf 70°. — Prismen (aus Methanol). F: 218—219,5° (B., K.), 223,5—224° (korr.) (J., A.). In der Wärme ziemlich leicht löslich in Aceton, mäßig in Methanol, sehr schwer in Benzol (B., K.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich orangeroter Farbe, die sich beim Erwärmen vertieft und einen Stich ins Violette annimmt (B., K.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer verdünnter Natronlauge 4.5-Dimethoxy-3-[4-methoxy-3-methylphenyl]-phthalid; bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in heißem Eisessig erhält man je nach der Dauer der Einw. das genannte Phthalid oder 5.6.4'-Trimethoxy-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (B., K.). — Silbersalz  $AgC_{15}H_{17}O_6$ . Niederschlag (B., K.).

\* 10. **3.6.2'-Trioxo-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_6$ , Formel XIII auf S. 758 (R und R' = H).

6.2'-Dioxy-3-methoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (?), 3-Oxy-6-methoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (?)  $C_{16}H_{14}O_6$ , Formel XIII (R =  $CH_3$ , R' = H) (?). B. Neben 3.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (S. 758) und 4.7-Dimethoxy-3.3-bis-[4-oxy-2-methylphenyl]-phthalid bei der Kondensation von [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 75° (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2450). — Kristalle mit 1  $H_2O$  (aus Methanol). Wird erst bei 140° wasserfrei. Das Hydrat schmilzt bei 147° (unkorr.) unter Wasserabgabe und erstarrt wieder; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 187° (korr.). In Methanol leichter löslich als 3.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure.

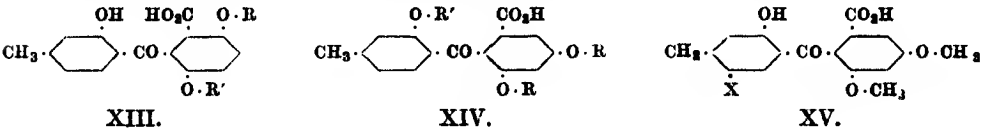
2'-Oxy-3.6-dimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel XIII (R und R' = CH<sub>3</sub>). B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methanol). F: 233° (korr.) (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2450). In Methanol schwerer löslich als die vorangehende Verbindung.

3.6.2'-Trimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.6-Dimethoxy-2-[2-methoxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus den beiden vorangehenden Verbindungen und Dimethylsulfat in siedender Kalilauge (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2451). — Nadeln (aus Methanol). F: 189° (korr.).

11. 4.6.2'-Trioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dioxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel XIV (R und R' = H).

2'-Oxy-4.6-dimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel XIV (R = CH<sub>3</sub>, R' = H). B. Aus [3.5-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid, m-Kresol und Aluminiumchlorid, anfangs bei Zimmertemperatur, später bei 70°, neben anderen Produkten (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2453). — Nadeln (aus Methanol). F: 233° (korr.).

4.6.2'-Trimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[2-methoxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{19}H_{18}O_6$ , Formel XIV (R und R' = CH<sub>3</sub>). B. Durch Methylierung der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in siedender Kalilauge (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2453). — Nadeln (aus Methanol). F: 219° (korr.).

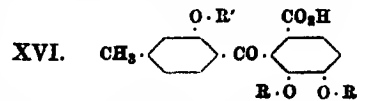


5'-Brom-2'-oxy-4.6-dimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[5-brom-2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{15}O_6Br$ , Formel XV (X = Br). B. Durch Einw. von Brom auf 3.5-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure in Eisessig bei 50° (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 1315). — Nadeln (aus Alkohol). F: 258—259°.

5'-Nitro-2'-oxy-4.6-dimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethoxy-2-[5-nitro-2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{13}O_6N$ , Formel XV (X = NO<sub>2</sub>). B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3.5-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure in Eisessig bei 50—60° (GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 2454). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (korr.).

12. 5.6.2'-Trioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{18}H_{14}O_6$ , Formel XVI (R und R' = H).

2'-Oxy-5.6-dimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{17}H_{16}O_6$ , Formel XVI (R = CH<sub>3</sub>, R' = H). B. Durch Kondensation von [3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, zuletzt bei 120—130°, oder in Gegenwart von Borsäure bei 170—180° (SIMONSEN, *Soc.* 125, 721, 722). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 220—230°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löst sich in Alkalilauge mit blaßgelber, in Schwefelsäure mit roter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine schmutzig rotbraune Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und konz. Kalilauge geringe Mengen 4.5.6-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon. — Calciumsalz Tafeln. Schwer löslich.



5.6.2'-Trimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), 3.4-Dimethoxy-2-[2-methoxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure  $C_{19}H_{18}O_6$ , Formel XVI (R und R' = CH<sub>3</sub>). B. Durch Behandeln von 3.4-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure mit Dimethylsulfat in Alkalilauge und Verseifen des entstandenen Methylesters mit alkoh. Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* 125, 723). — Prismen (aus Aceton + Toluol). F: 198—199°. — Kaliumsalz. Nadeln.

5.6.2'-Trimethoxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester, 3.4-Dimethoxy-2-[2-methoxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure-methylester  $C_{19}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$ . B. Durch Verestern der freien Säure mit methylalkoholischer Salzsäure bei 0° (SIMONSEN, *Soc.* 125, 723). — Äußerst viscoses Öl. Erstarrt nicht beim Aufbewahren.

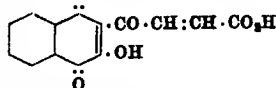
3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{14}O_6$ .

1-Anisyliden-cyclopenten-(3)-on-(2)-essigsäure-(3)-[ $\beta$ -proplionsäure]-(4), Anisyliden-anhydroanemonisäure  $C_{15}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Durch Aufbewahren von Anhydroanemonisäure (S. 599) mit Anisaldehyd in alkal. Lösung (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 30; C. 1922 III, 715). — Gelbe Prismen (aus Alkohol. F: 198°.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-20}O_6$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_8O_6$ .

3-Oxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4),  $\beta$ -[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-carboxyl-(2)]-acrylsäure  $C_{14}H_8O_6$ , s. untenstehende Formel. B. Durch Oxydation von Chinizarin mit 6 Mol Kaliumferricyanid in verd.

Kalilauge bei 25°, neben anderen Produkten; Reinigung erfolgt durch Überführung in das Dikaliumsalz und Ansäuern der wäßr. Lösung mit Salzsäure (SCHOLL, DAHL, HANSGIEG, B. 56, 2548, 2550). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 190° unter Schwarzfärbung. Schwer löslich in tiefsiedenden organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in wäßr. Calciumchlorid-Lösung, durch Salzsäure fällbar. Sehr leicht löslich in Ammoniak mit orangegelber Farbe, leicht in verd. Alkalilauge, Sodalösung, Natriumdicarbonat-Lösung und Natriumacetat-Lösung mit gelber Farbe. Gibt mit konz. Natronlauge ein fast unlösliches Natriumsalz, mit Pyridin ein schwer lösliches Pyridinsalz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Die gelbe alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Läßt sich in wäßr. Suspension gegen Phenolphthalein als zweibasische Säure titrieren. — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen, namentlich in Lösung. Liefert bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in alkal. Lösung in Stickstoff-Atmosphäre  $\beta$ -[1.3.4-Trioxo-naphthoyl-(2)]-acrylsäure (S. 755) (SCH., D., H., B. 56, 2555). Wird durch Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam angegriffen, in Wasser bei 0° zersetzt (SCH., D., H., B. 56, 2549, 2554). Beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge entsteht ein violett-schwarzes Produkt, das sich in organischen Lösungsmitteln mit roter bis violetter, in Alkalilauge und Sodalösung mit blauer Farbe löst (SCH., D., H., B. 56, 2549, 2554). Derivate, die durch Einw. methylierender Mittel entstehen, s. u. — Ammoniumsalz. Stäbchen (SCH., D., H., B. 56, 2551). — Kaliumsalz  $K_2C_{14}H_6O_6$ . Orangefelbe Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz  $Ag_2C_{14}H_6O_6$ . Braunes Pulver.



Methyläther, 3-Methoxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4)  $C_{15}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6O_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. SCHOLL, DAHL, HANSGIEG, B. 56, 2553. — B. Durch Behandeln von 3-Oxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4) oder dessen Methyl-ester mit methylalkoholischer Salzsäure (SCH., D., H., B. 56, 2553, 2554). — Orangefelbe Krystalle (aus Essigester oder Eisessig). F: 165°. Fast unlöslich in Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol und Essigester, leicht in siedendem Eisessig; das zunächst erhaltene amorphe Produkt ist sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in warmer Natriumacetat-Lösung und scheidet sich beim Abkühlen als orangefelbes Natriumsalz aus. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid hellbraun gefärbt. — Reagiert mit Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur nicht oder nur sehr langsam.

Methylester, 3-Oxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4)  $C_{15}H_{10}O_6 = HO \cdot C_{10}H_6O_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure bei Zimmertemperatur im Dunkeln (SCHOLL, DAHL, HANSGIEG, B. 56, 2552). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig und Essigester, sehr schwer in Tetrahydrokohlentstoff und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Gibt mit 10%iger Natronlauge ein in der Wärme leicht lösliches orangefelbes Salz. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. — Nimmt in Chloroform-Lösung bei Zimmertemperatur im Dunkeln 1 Mol Brom unter Substitution auf (SCH., D., H., B. 56, 2549, 2554). Wird durch methylalkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur rasch verseift (SCH., D., H., B. 56, 2552). Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur einen blauschwarzen Niederschlag (SCH., D., H., B. 56, 2550, 2552). Wird durch methylalkoholische Salzsäure in 3-Methoxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4) (s. o.) übergeführt (SCH., D., H., B. 56, 2553, 2554).

Methyläther-methylester, 3-Methoxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinon-(1.4)  $C_{15}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8O_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . — Methylalkoholat  $C_{17}H_{14}O_6 = C_{10}H_{12}O_4 + CH_3 \cdot OH$ . B. Aus dem Silbersalz des 3-Oxy-2-[ $\beta$ -carboxy-acryloyl]-naphthochinons-(1.4)

durch Kochen mit überschüssigem Methyljodid, Eindampfen des Reaktionsgemisches und nachfolgendes mehrstündiges Kochen mit Methanol (SCHOLL, DAHL, HANSGIEG, B. 56, 2554). Hellgelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 130—131° (Zers.). Ist auch bei längerem Kochen in Schwefelkohlenstoff beständig. Unlöslich in kalter Natriumacetat- und Sodalösung.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_6$ .

**Benzoyl-[3,4-dimethoxy-benzoyl]-essigsäure-äthylester, Benzoyl-veratroyl-essigsäure-äthylester**  $C_{20}H_{20}O_6 = {}^{5,6}(\text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Bei der Einw. von Veratroylchlorid auf die Natriumverbindung des Benzoylessigsäure-äthylesters in Benzol bei 0° (GULLAND, ROBINSON, Soc. 127, 1601). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 125—126°. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. — Beim Kochen mit wäbr. Ammoniak entstehen Acetophenon, Benzamid, Veratrumssäure und ihr Amid sowie nicht näher beschriebener Veratroylessigsäure-äthylester.

## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_6$ .

**1-Oxy-3-oximino-2,3-diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester, [ $\beta$ -Oximino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthyl]-tartronsäure-diäthylester**  $C_{21}H_{22}O_6N = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Zur Konstitution vgl. KOHLER, DAVIS, Am. Soc. 52 [1930], 4520. — B. Durch Reduktion von 3,4-Diphenyl-1<sup>2</sup>-isoxazolinoxyd-dicarbonsäure-(5,5)-diäthylester mit Zinkstaub in starker Essigsäure bei Zimmertemperatur oder auch mit Natriumjodid in Eisessig auf dem Wasserbad (KOHLER, BARRETT, Am. Soc. 43, 1776, 1777). — Krystallisiert aus Äther + Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, aus Alkohol in derberen Nadeln vom Schmelzpunkt 125°; die beiden Formen lassen sich ineinander überführen (K., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein Acetylderivat  $C_{23}H_{26}O_7N$  (Prismen aus verd. Essigsäure; F: 86—87°) (K., B.). — Kupfersalz  $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N})_2$ . Violette Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 225° (Zers.) (K., B.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

## 4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$ .

**1. 3-Oxy-4-oxo-2,4-diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1,1), [ $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure**  $C_{18}H_{16}O_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**[ $\beta$ -Rhodan- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester**  $C_{21}H_{18}O_6\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{S} \cdot \text{CN}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 102° (S. 622 Z. 3 v. o.) mit Kaliumrhodanid in Methanol (KOHLER, Am. Soc. 44, 844). — Nadeln (aus Äther + Methanol). F: 133°. Mäßig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**2. 3-Oxy-1-oxo-2,4-diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1,3),  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -oxo- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -benzyl-glutarsäure**, dimere Phenylbrenztraubensäure  $C_{18}H_{16}O_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (EI 509). B. Aus „ $\beta'$ “-Phenylbrenztraubensäure-äthylester durch kurze Einw. von 50%iger Kalilauge bei 25° oder aus „ $\gamma'$ “-Phenylbrenztraubensäure-äthylester durch Schütteln der äther. Lösung mit 10%iger Natronlauge (GAULT, WEICK, Bl. [4] 31, 1009, 1016). — F: 197°.

## 5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_6$ .

**Methyl-[ $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-methoxy-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester,  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -anisoyl-äthyl]-isobornsteinsäure-dimethylester**  $C_{22}H_{24}O_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Beim Kochen von Methylmalonsäure-dimethylester mit 4-Methoxy- $\omega$ -benzyliden-acetophenon in Natriummethylat-Lösung (KOHLER, Am. Soc. 44, 843). — Nadeln (aus Methanol). F: 120—122°.

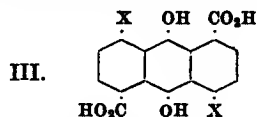
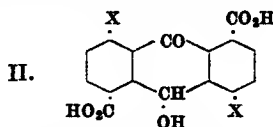
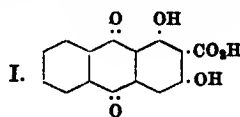
**Methyl-[ $\beta$ -brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(4-methoxy-benzoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -anisoyl-äthyl]-isobornsteinsäure-dimethylester**  $C_{22}H_{22}O_6\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder in mit Bromwasserstoff gesättigtem Methanol im Sonnenlicht (KOHLER, Am. Soc. 44, 844). — Nadeln (aus Methanol). F: 151°. — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen von ca. 190° an unter Abspaltung von Methylbromid.

1) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_6$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_8O_6$ .

1.3 - Dioxy - anthrachinon - carbonsäure - (2), *Munjistin*  $C_{18}H_8O_6$ , Formel I (H 1036). Zur Konstitution vgl. MITTER, SEN, *J. indian chem. Soc.* 5, 631; C. 1929 I, 1105; MITTER, BISWAS, *B.* 65 [1932], 622, 625.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_{10}O_6$ .

10-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen-dicarbon-säure-(1.5), 10-Oxy-anthron-(9)-dicarbon-säure-(1.5) bzw. 9.10-Dioxy-anthracen-dicarbon-säure-(1.5), Anthrahydrochinon-dicarbon-säure-(1.5)  $C_{16}H_{10}O_6$ , Formel II bzw. III (X = H). B. Anthrahydrochinon-dicarbon-säure-(1.5) oder ihr Dilacton (Syst. Nr. 2770) entstehen aus Anthrachinon-dicarbon-säure-(1.5) bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in alkal. Lösung (SCHOLL, BÖRTGER, HASS, *B.* 62, 627), ferner bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung (SCH., B., H., *B.* 62, 625, 626), mit Zinkstaub



und 2%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom bei Zimmertemperatur (SCH., B., H., *B.* 62, 628) oder mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SCH., WANKA, *B.* 62, 1426); ein nicht rein erhaltenes Monolacton bildet sich bei kurzer Einw. von Kupferpulver und Schwefelsäure (SCH., W.). — Zur Reindarstellung kocht man das Dilacton mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre, verdünnt mit Wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure an (SCH., B., H., *B.* 62, 626). — Dunkelviolett Pulver. Sehr schwer löslich in Äther mit roter Farbe, unlöslich in den meisten übrigen indifferenten Lösungsmitteln (SCH., B., H.). Die Lösungen in Pyridin, Natronlauge und Ammoniak sind rot (SCH., B., H.). — In fester Form luftbeständig; die Lösungen in Pyridin, Natronlauge oder Ammoniak oxydieren sich an der Luft leicht unter Rückbildung von Anthrachinon-dicarbon-säure-(1.5) (SCH., B., H., *B.* 62, 625, 627; vgl. dazu SCH., B., *B.* 63 [1930], 2123); die Oxydation läßt sich auch durch Hypochlorit bewirken (SCH., B., H., *B.* 62, 628). Geht bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid in das Dilacton über (SCH., B., H., *B.* 62, 626).

4.8-Dichlor-anthrahydrochinon-dicarbon-säure-(1.5)  $C_{16}H_8O_6Cl_2$ , Formel II bzw. III (X = Cl). B. Das Dilacton (Syst. Nr. 2770) entsteht bei der Reduktion von 4.8-Dichlor-anthrahydrochinon-dicarbon-säure-(1.5) mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur; beim Kochen des Dilactons mit Alkohol und etwa Natronlauge erhält man erst ein rotes, in Alkali mit blauer Farbe lösliches Monolacton, dann eine rote Lösung des Natriumsalzes (SCHOLL, WANKA, *B.* 62, 1428).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_6$ .

1. 2-Phenyl-6-[4-oxo-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-dicarbon-säure-(1.1), [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(4-oxo-cinnamoyl)-äthyl]-malonsäure  $C_{20}H_{16}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

2-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-dicarbon-säure-(1.1)-dimethylester, [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(4-methoxy-cinnamoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester  $C_{28}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Bei längerem Kochen von  $\alpha$ -Benzyliden- $\alpha'$ -anisyliden-aceton mit Malonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Piperidin in Methanol, neben wenig 6-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(4)-dicarbon-säure-(1.1)-dimethylester (KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1275). — Nadeln (aus Methanol). F: 124°. Mäßig löslich. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure- $\alpha$ -methyl-ester, Anissäure und Kohlendioxyd.

2. 6-Phenyl-2-[4-oxo-phenyl]-cyclohexanon-(4)-dicarbon-säure-(1.1)  $C_{20}H_{16}O_6 = OC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} C(CO_2H)_2$ .

6-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(4)-dicarbon-säure-(1.1)-dimethylester  $C_{28}H_{24}O_6 = OC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Benzyliden- $\alpha'$ -anisyliden-

aceton und Malonsäure-dimethylester in Natriummethylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1274). — Nadeln. F: 145—146°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und in Aceton.

**k) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_6$ .**

**1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{16}H_8O_6$ .**

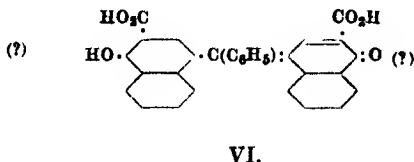
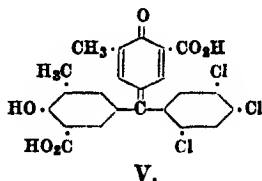
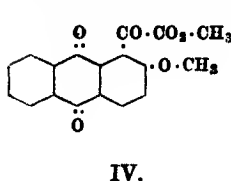
2-Methoxy-anthrachinon-oxalylsäure-(1)-methylester  $C_{16}H_{12}O_6$ , Formel IV. B. Durch Oxydation von 2-Methoxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz1)-methylester mit Chromessigsäure (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* 121, 916). — Tafeln (aus Eisessig). F: 267—268°. Unlöslich in Alkalilauge. — Wird am Licht rötlichbraun. Liefert bei Einw. von alkoh. Kalilauge oder von Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(1).

**2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{20}O_6$ .**

2-[4-Methoxy-phenyl]-6-styryl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester  $C_{22}H_{20}O_6 = OC \begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH} : \text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} C(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Anisyliden- $\alpha'$ -cinnamyliden-aceton mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylat oder Piperidin in Methanol (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1277). — Tafeln oder Prismen. F: 170°. Leicht löslich in siedendem Aceton, sehr schwer in Methanol.

**l) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-28}O_6$ .**

2'',4'',5''-Trichlor-4'-oxy-5,5'-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3.3') (?)  $C_{23}H_{18}O_6Cl_3$ , Formel V. B. Durch Kondensation von 2,4,5-Trichlor-benzaldehyd mit o-Kresotinsäure und nachfolgende Oxydation mit Natriumnitrit, zuletzt bei 70° (CASSELLA & Co., D.R.P. 363290; C. 1928 II, 482; *Frdl.* 14, 725). — Braunrot. Unlöslich in Wasser. Löslich in Sodalösung mit gelbbrauner, in Natronlauge mit blauer Farbe. — Färbt Wolle aus saurem Bad rötlichbraun, beim Nachchromieren blau.



**m) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-40}O_6$ .**

Naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-{phenyl-[4-oxo-3-carboxy-naphthyl-(1)]-methid}- (4) (?)  $C_{29}H_{18}O_6$ , Formel VI. B. Durch Kondensation von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Kupferpulver in verd. Natronlauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 355115; C. 1928 II, 483; *Frdl.* 14, 726). — Färbt Wolle aus saurem Bad grau, beim Nachchromieren grün — Natriumsalz. Dunkle, messingglänzende Krystalle (aus Alkohol).

**4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.**

**a) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_7$ .**

**1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_7H_4O_7$ .**

2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester  $C_{13}H_{16}O_7 = OC-C(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} C \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw. desmotrope Form. B. Durch Kondensation von  $\beta$ -Äthoxy-glutaconsäure-diäthylester mit Diäthylmalat in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol

+ Äther und Erwärmen der entstandenen gelben Verbindung auf 70° (WISLICENUS, MELMS, A. 486, 103, 111). —  $KC_{13}H_{16}O_7$ . Rote Nadeln (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe, schwer in Äther und Ligroin. Die rote wäßrige Lösung reagiert neutral und wird beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, heller. Gibt mit Metallsalz-Lösungen farbige Niederschläge.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_7$ .

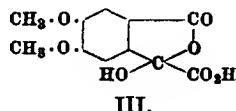
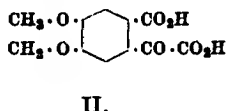
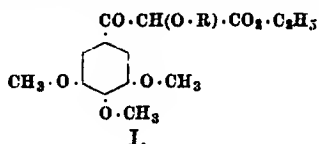
**3.4.5-Trimethoxy- $\alpha$ -acetoxy-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{20}O_8$ , Formel I ( $R = CO \cdot CH_3$ ). B. Durch Einw. von Diacetylperoxyd auf die Kaliumverbindung des 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylesters in Benzol, anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei 30—40° (BRADLEY, ROBINSON, Soc. 1928, 1551). — Prismen (aus Methanol). F: 88°. Leicht löslich in Benzol und Methanol, schwer in Petroläther. — Reduziert Fehlingsche Lösung rasch. Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure  $\omega$ -Oxy-3.4.5-trimethoxy-acetophenon.

**3.4.5-Trimethoxy- $\alpha$ -benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{21}H_{22}O_8$ , Formel I ( $R = CO \cdot C_6H_5$ ). B. Aus der Kaliumverbindung des 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylesters und Dibenzoylperoxyd in Benzol unter Eiskühlung (BRADLEY, ROBINSON, Soc. 1928, 1549). — Krystalle (aus Methanol). F: 107°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Gibt bei längerem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° 3.4.5-Trimethoxy- $\omega$ -benzoyloxy-acetophenon.

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_7$ .

**4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-benzoylamelensäure, 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure bzw. 3-Oxy-5.6-dimethoxy-phthalid-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{10}O_7$ , Formel II bzw. III (H 1038; E I 515). Zur Bildung aus 4.5-Dimethoxy-2-methylacetophenon durch Oxydation mit Permanganat (E I 515) vgl. FARGHER, PERKIN, Soc. 119, 1725, 1734. — Krystallisiert aus Wasser in gelbbraunen Prismen mit  $2H_2O$ , von denen bei 100° nur 1 Mol abgegeben wird; wasserfreie Prismen erhält man, wenn man die äther. Lösung der wasserhaltigen Säure mit Natriumsulfat trocknet und einengt (F., P., Soc. 119, 1736; KURODA, PERKIN, Soc. 123, 2094). Die Hydrate entsprechen wahrscheinlich der Formel  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2H) \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ , die wasserfreie Säure der Formel III (F., P., Soc. 119, 1726; Ku., P., Soc. 123, 2095; vgl. KON, STEPHENSON, THORPE, Soc. 121, 652 Anm.). Das Dihydrat erweicht bei raschem Erhitzen bei 100°, beginnt bei 150° zu schmelzen und ist bei 187° unter Zersetzung vollständig geschmolzen, das Monohydrat erweicht bei 150° und schmilzt bei 188° unter Zersetzung,



die wasserfreie Säure erweicht bei 170° und schmilzt bei 187° unter Zersetzung (F., P., Soc. 119, 1736). Das Dihydrat ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, die wasserfreie Säure löst sich in Wasser nur langsam und krystallisiert daraus wieder mit  $2H_2O$ ; in einem einzigen Fall krystallisierte aus Wasser die wasserfreie Säure (F., P., Soc. 119, 1737; Ku., P., Soc. 123, 2095). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarbig (F., P., Soc. 119, 1737).

Beim Erhitzen des Dihydrats auf 200—210° erhält man neben Metahemipinsäure geringe Mengen der Verbindung  $C_{20}H_{16}O_8$  (S. 764) sowie etwas Metaopiansäure (S. 719) und deren Anhydrid (Syst. Nr. 2552) (FARGHER, PERKIN, Soc. 119, 1726, 1737). Größere Mengen Metaopiansäure entstehen beim Erwärmen des Natriumsalzes mit 50%iger  $NaHSO_3$ -Lösung, zuletzt auf dem Dampfbad (F., P., Soc. 119, 1739). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad zerfällt 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure in Kohlenoxyd und Metahemipinsäure (F., P., Soc. 119, 1737). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Dampfbad liefert die wasserfreie Säure [4.5-Dimethoxy-phthalonsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2508) und 5.6-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid-carbonsäure-(3), die wasserhaltige Säure fast ausschließlich [4.5-Dimethoxy-phthalonsäure]-anhydrid (KURODA, P., Soc. 123, 2095, 2099). Bei der Einw. von Anilin in heißer wäßriger Lösung erhält man das Anilinsalz des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure- $\alpha$ -anils (F., P., Soc. 119, 1738). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in siedendem Wasser entsteht 3-Phenyl-6.7-dimethoxy-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1), mit 4-Brom-phenylhydrazin erhält man unter gleichen

Bedingungen das normale 4-Brom-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 222° (Zers.) (Kv., P., *Soc.* 123, 2103). — Saures Calciumsalz  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7)_2$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (F., P., *Soc.* 119, 1735). — Das neutrale Calciumsalz ist in Wasser unlöslich (F., P.).

Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (H 1038). Ist wahrscheinlich 5.6.5'.6'-Tetramethoxy-diphthalidyliden-(3.3') (Syst. Nr. 2843) (FARGHER, PERKIN, *Soc.* 119, 1726, 1737).

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-semicarbazon  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Farblose Krystalle mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). F: 275° (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2102). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und liefert beim Verdünnen einen gelben Niederschlag. — Bei längerem Erhitzen auf 105° oder beim Kochen mit Eisessig erhält man 6.7-Dimethoxy-phthalazon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-amid(3) (?) (Syst. Nr. 3703).

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-1-methylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei kurzem Kochen von [4.5-Dimethoxy-phthalonsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2568) mit Methanol (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2101). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Erweicht bei 112° und schmilzt bei 120—122°. — Silbersalz. Nadeln.

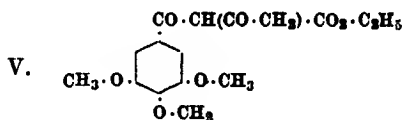
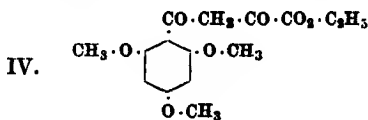
4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-dimethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Kochen des Silbersalzes des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-1-methylesters mit Methyljodid in Äther (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2101). Entsteht auch aus wasserfreier 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure oder aus 5.6-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid-carbonsäure-(3) durch Lösen in Ammoniak, Versetzen mit Silbernitrat und Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid in Äther (K., P., *Soc.* 123, 2102). — Prismen (aus Äther). F: 105—106°.

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-1-äthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Analog dem 1-Methylester (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2101). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Erweicht bei 85° und schmilzt bei 92°. — Silbersalz  $\text{AgC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7$ . Nadeln.

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-2-methylester-1-äthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Silbersalz des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-1-äthylesters beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2101). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°.

## 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7$ .

2.4.6-Trimethoxy-benzoylfrenztraubensäure-äthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$ , Formel IV (H 1038). B. Beim Aufbewahren von Phloracetophenon-trimethyläther mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung (PRATT, ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1933). — Bläßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°. — Gibt mit Jod in schwach saurer Suspension eine charakteristische blaue Verbindung.



## 3. Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$ .

$\alpha$ -[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -Trimethylgalloyl-acetessigsäure-äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , Formel V (H 1039; E I 516). Zur Bildung aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und Natriumacetessigester nach PERKIN, WEIZMANN (*Soc.* 89, 1655) vgl. BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1549.

$\alpha$ -[3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -[O-Benzyl-syringoyl]-acetessigsäure-äthylester  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoylchlorid und Natriumacetessigsäureäthylester in Alkohol + Äther unter Eiskühlung (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1556). — Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei 97—102°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Methanol, schwer in siedendem Petroläther. Unverändert löslich in Sodälösung. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird bald karminrot. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid ebenfalls eine karminrote Färbung.

$\alpha$ -[3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -[O-Acetyl-syringoyl]-acetessigsäure-äthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoylchlorid und Natriumacetessigsäureäthylester in Methanol + Äther unter Eiskühlung (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1553). — Blättchen oder Tafeln (aus Methanol). F: 114°. Die Lösung in Sodälösung ist gelb. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.



$\alpha$ -[2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -[Trimethyläther-nitrogalloyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{16}H_{18}O_8N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Trimethyläther-nitrogalloylchlorid und Natriumacetessigester in Alkohol + Äther unterhalb  $10^\circ$  (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 504). — Rötlichgelbes Öl. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in alkal. Lösung oder mit Zinkstaub und Eisessig 4-Oxy-6.7.8-trimethoxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester. Bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-acetophenon. —  $NaC_{16}H_{18}O_8N$ . Prismen (aus Alkohol). —  $KC_{16}H_{18}O_8N$ . Krystalle.

### c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$ .

**Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{14}O_7$ .**

1. **2-Oxy-4-oxo-1-benzoyl-pentan-dicarbonensäure-(2.3)**  $C_{14}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Form.

2-Oxy-4-amino-1-benzoyl-penten-(3)-dicarbonensäure-(2.3)-diäthylester  $C_{18}H_{22}O_8N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) \cdot CH_3$  bzw. desmotrope Formen. Eine so formulierte Verbindung ist als Umwandlungsprodukt bei Benzoylbrenztraubensäureäthylester (S. 568) eingeordnet.

2.  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -[3.4.5-trioxy-benzoyl]-acetessigsäure,  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -galloyl-acetessigsäure  $C_{14}H_{14}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -trimethylgalloyl-acetessigsäure-äthylester  $C_{18}H_{22}O_8$ , Formel VI auf S. 766. B. Durch Umsetzung von Trimethylgalloylchlorid mit der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, anfangs unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad (HELPERICH, KEINER, B. 57, 1617, 1618). — Nicht rein erhalten. Läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht destillieren. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge Allylacetone und  $\gamma$ -Butenyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-keton.

$\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -triacetylgalloyl-acetessigsäure-äthylester  $C_{22}H_{24}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Triacetylgalloylchlorid auf die Natriumverbindung des  $\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, anfangs unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad (HELPERICH, KEINER, B. 57, 1617, 1618). — Nicht rein erhalten. Läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht destillieren. — Ist in alkal. Lösung gegen Sauerstoff sehr empfindlich. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge im Wasserstoffstrom Allylacetone und  $\gamma$ -Butenyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton.

### d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$ .

**1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{13}H_8O_7$**

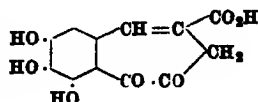
2-[3.4.5-Trioxo-phenyl]-cyclopenten-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) bzw. 2-[3.4.5-Trioxo-phenyl]-cyclopentadien-(1.4)-ol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1)  $C_{13}H_8O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad CO \end{array}$  bzw.  $(HO)_3C_6H_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \cdot CH \\ \diagdown CO \quad \quad C \cdot OH \end{array}$

Diese Konstitution wurde von WILLSTÄTTER, HEISS (A. 483, 25) der H 479 aufgeführten Purpurogallincarbonsäure zugeschrieben<sup>1)</sup>.

**2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{12}O_7$ .**

$\alpha$ -[4-Methoxy-cinnamoyl]-aceton- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonensäure-diäthylester  $C_{14}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch längeres Kochen der Natriumverbindung des Aceton- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonensäure-diäthylesters mit 4-Methoxy-cinnamoylchlorid in Äther (BOESCH, BODENSTEIN, B. 62, 2520). — Schwefelgelbe Prismen (aus Methanol). F:  $51^\circ$  bis  $52^\circ$ . — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 6-Acetoxy-3-carbäthoxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyron-(4) und 4-Acetoxy-5-carbäthoxy-6-[4-methoxy-styryl]-pyron-(2). —  $Cu(C_{13}H_{12}O_7)_2$ . Grüne Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F:  $138$ — $140^\circ$ .

<sup>1)</sup> Die Arbeiten von BARLTROP, NICHOLSON (*Soc.* 1948, 116) und HAWORTH, MOORE, PAUSON (*Soc.* 1948, 1045) lassen eine Formulierung als 4'.5'.6'-Trioxo-benzo-1'.2':1.2-cycloheptadien-(1.3)-dion-(6.7)-carbonsäure-(4) (nebenstehende Formel) als möglich erscheinen (BEILSTEIN-Redaktion).

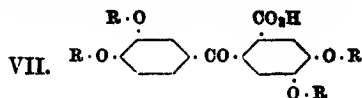
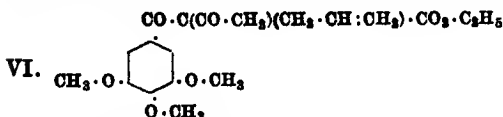


e) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_7$ .

Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_7$ .

1. 4.5.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-[3.4-Dioxy-benzoyl]-protocatechusäure  $C_{14}H_{10}O_7$ , Formel VII (R = H).

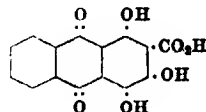
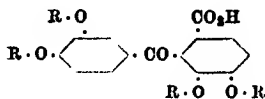
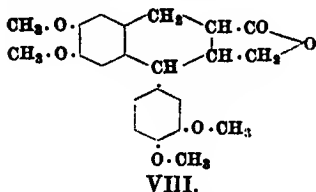
4.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2), 6-Veratroyl-veratrumssäure  $C_{16}H_{12}O_8$ , Formel VII (R = CH<sub>3</sub>). B. Durch längeres Kochen von Metahemipinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2553) mit Veratrol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (HAWORTH, MAVIN,



Soc. 1931, 1365). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von „ $\alpha$ -Dimethylsulfitlacton“ (Lacton der 6.7-Dimethoxy-2-oxymethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(3), Formel VIII; Syst. Nr. 2568) mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 6, S. 14, 16; C. 1927 II, 2302; ERDTMAN, A. 518 [1934], 231). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 224—225° (Ho.), 222—223° (HA., M.). Löslich in Aceton (Ho.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (Ho.).

2. 5.6.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{10}O_7$ , Formel IX (R = H).

5.6.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2),  $C_{16}H_{12}O_8$ , Formel IX (R = CH<sub>3</sub>) (H 1043 als 3.4.3'.4' oder 5.6.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) aufgeführt). Zur Konstitution vgl. BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* 6, 765. — Bei der Darstellung aus Hemipinsäureanhydrid und Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach BENTLEY.



WEIZMANN (Soc. 98, 437) verwendet man als Verdünnungsmittel besser Benzol statt Schwefelkohlenstoff (B., K., *Helv.* 6, 765). — F: 192°. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf ca. 60° oder beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd bis zum Schmelzen (vgl. H 1043) 1.2.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_7$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{15}H_8O_7$ .

1. 1.3.4-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Purpurin-carbonsäure-(3), Pseudopurpurin  $C_{15}H_8O_7$ , Formel X (H 1044; EI 517). Photochemische Reduktion in Gegenwart von Zinkoxyd und Depolarisatoren sowie in Gegenwart von Fluorescein: NEUWEILER. *Z. wis. Phot.* 25, 203, 218; C. 1928 I, 2488.

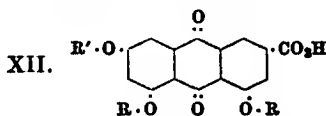
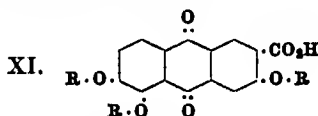
2. 3.5.6-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)  $C_{15}H_8O_7$ , Formel XI (R = H).

3.5.6-Trimethoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)  $C_{18}H_{14}O_7$ , Formel XI (R = CH<sub>3</sub>). B. Aus 3.5.6-Trichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung (KEMATSU, HIBANO, TANABE, *J. pharm. Soc. Japan* 49, 63; C. 1929 II, 995). — F: 254° bis 255° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3.5.6-Trimethoxy-anthrachinon.

3. 4.5.7-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Emodinsäure  $C_{17}H_{10}O_7$ , Formel XII (R und R' = H) (EI 517). B. Aus Emodinsäuretriacetat (vgl. EI 517) durch Kochen mit verd. Säuren, Laugen oder Sodälösung (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 129). — Amorphe Flocken und rotbraune Nadeln (aus 90%igem Alkohol), orangefarbene Nadeln (durch Sublimation im Vakuum bei 230—240°). F: 360°. Die amorphe Modifikation ist in 90%igem Alkohol leichter löslich als die

bis 1478]

krystallisierte. — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid ein amorphes, dunkelbraunes, bei 150—175° schmelzendes Produkt (sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Pyridin; löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalilauge mit roter Farbe), das beim Ansäuern der alkal. Lösung Emodinsäure regeneriert. — Trikaliumsalz  $K_3C_{18}H_8O_7 + 4H_2O$ . Dunkelviolettcs,



mikrokrystallinisches Pulver (E., H., *Helv.* 8, 139). — Pyridinsalz  $2C_5H_5N + C_{18}H_8O_7$ . Orangefarbene Nadeln (E., H., *Helv.* 8, 130, 138). Wird durch längeres Erhitzen auf 120° in die Komponenten gespalten.

**4.5-Dioxy-7-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Emodinsäure-monomethyläther**  $C_{18}H_{16}O_7$ , Formel XII (R = H, R' = CH<sub>3</sub>). B. Durch Kochen von 7-Methoxy-4.5-diacetoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit überschüssiger 5%iger Natronlauge (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 132). — Rotbraune Nadeln (durch Sublimation). F: 300°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Pyridinsalz. Hellgelbe Nadeln. Wird bei längerem Erhitzen auf 120° in die Komponenten gespalten.

**4.5.7-Trimethoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Emodinsäure-trimethyläther**  $C_{18}H_{14}O_7$ , Formel XII (R und R' = CH<sub>3</sub>). B. Durch wiederholte Methylierung von Emodinsäure mit Dimethylsulfat in 10%iger Kalilauge, erst bei ca. 40—50°, dann bei 100° (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 137). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 270°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Ziemlich leicht löslich in 1%iger Kalilauge mit hellgelber Farbe, in Spuren löslich in 5%iger Kalilauge, unlöslich in 10%iger Kalilauge; die Lösung in 1%iger Kalilauge scheidet bei längerem Aufbewahren das Kaliumsalz aus. Leicht löslich in bis zu 20%iger Sodalösung mit hellgelber Farbe. — Kaliumsalz. Sehr schwer löslich. Wird durch verd. Mineralsäuren oder Eisessig erst beim Kochen quantitativ zerlegt.

**7-Methoxy-4.5-diacetoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Diacetyliomodinsäure-monomethyläther**  $C_{20}H_{14}O_9$ , Formel XII (R = CO·CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>). B. Aus 7-Methoxy-4.5-diacetoxy-2-methyl-anthrachinon durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig + Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Wasser bei 55—60° (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 132). — Hell grüngelbe Nadeln (aus starker Essigsäure). F: 214—215°.

**4.5.7-Triacetoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Emodinsäure-triacetat, Triacetyliomodinsäure**  $C_{21}H_{14}O_{10}$ , Formel XII (R und R' = CO·CH<sub>3</sub>) (E I 517). Zur Bildung durch Oxydation von Emodintriacetat mit Chromtrioxyd in Eisessig + Acetanhydrid (E I 517) vgl. EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 128. — F: 210—211°.

**4.5.7-Trioxo-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester, Emodinsäure-äthylester**  $C_{17}H_{12}O_7$  = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Emodinsäure in siedendem absolutem Alkohol (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 137). — Rotbraune Nadeln. F: 252°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. Löst sich in verd. Sodalösung mit violetter Farbe.

**4.5.7-Trioxo-anthrachinon-carbonsäure-(2)-isobutylester, Emodinsäure-isobutylester**  $C_{19}H_{16}O_7$  = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Emodinsäure in siedendem Isobutylalkohol (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 137). — Orangerote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 229°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**4.5-Dioxy-7-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid, Emodinsäure-monomethyläther-chlorid**  $C_{18}H_8O_7Cl$  = (CH<sub>3</sub>·O)(HO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·COCl. B. Bei gelindem Erwärmen von 4.5-Dioxy-7-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Thionylchlorid in Gegenwart von wenig Pyridin (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 132). — Hell orangefarbene, unter dem Mikroskop dunkelbraun erscheinende Nadeln. F: 205°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Löst sich in 1%iger Lauge mit orangeroter Farbe, die beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen in ein violettstichiges Tiefrot umschlägt.

**4.5-Dioxy-7-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid, Emodinsäure-monomethyläther-amid**  $C_{18}H_{11}O_7N$  = (CH<sub>3</sub>·O)(OH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·CO·NH<sub>2</sub>. B. Beim Eindampfen von 4.5-Dioxy-7-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad (EDER, HAUSER, *Helv.* 8, 133). — Hellbraune Nadeln (aus wäbr. Pyridin). F: 292°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Sodalösung mit kirschroter Farbe. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure mit hellgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegeb.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>.

2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester  
C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> = OC  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus Dianisylidenaceton und Malon- säuredimethylester in Methanol bei kurzem Kochen in Gegenwart von Natriummethylat oder bei sehr langem Kochen in Gegenwart von Piperidin (KOHLEB, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1276). — Prismen (aus Aceton). F: 194°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — Wird von Brom leicht angegriffen.

2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester  
C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N = OC  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Schütteln von Dianisylidenaceton mit Cyanessigsäuremethylester und Natriummethylat-Lösung (KOHLEB, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1023). — Existiert in zwei gegen Alkali instabilen Formen a und b und einer gegen Alkali stabilen Form. Form a erhält man in Nadeln beim Umkrystallisieren des Kondensations- produkts aus Methanol, sie schmilzt bei 156—159°. Form b entsteht beim Umkrystallisieren des Kondensationsprodukts aus Tetrachlorkohlenstoff, sie schmilzt bei 166—167,5°. Die alkali- beständige Form bildet sich beim Kochen der instabilen Formen mit wenig Natriummethylat- Lösung; sie bildet Nadeln (aus Aceton + Petroläther) vom Schmelzpunkt 208—209° und ist schwer löslich in heißem Methanol, leicht in Chloroform und Aceton.

4.4-Dimethoxy-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1-cyan-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methyl- ester C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N = (CH<sub>3</sub> · O)<sub>2</sub>C  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der voran- gehenden Verbindung durch Schütteln mit methylalkoholischer Salzsäure (KOHLEB, HELM- KAMP, *Am. Soc.* 46, 1024). — Nadeln (aus Methanol). F: 175,5—176°.

4.4-Dimethoxy-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1-cyan-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester  
C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · O)<sub>2</sub>C  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Kochen von Dianisylidenaceton mit Cyanessigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung, Ansäuern mit Salzsäure und weiteren Erhitzen (KOHLEB, HELMKAMP, *Am. Soc.* 46, 1024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—134°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-24</sub>O<sub>7</sub>.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

2-Oxy-anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3) C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, Formel I. B. Durch Oxydation von α,β-Bis-[2-oxy-3-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen (S. 775) mit Permanganat oder Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (DE DRESBACH, GUBSER, *Helv.* 11, 1124). Neben α,β-Bis-[2-oxy-3-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen beim Erhitzen von 2-Oxy-1-trichlor- acetaminomethyl-anthrachinon-carbonsäure-(3) mit 10%iger Natronlauge auf 70° und nach- folgenden kurzen Kochen des in der Kälte mit Salzsäure schwach angesäuerten Reaktions- gemisches mit Natriumnitrit (DE D., G.). — Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich gegen 250°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit roter Farbe.

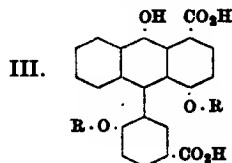
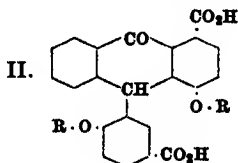
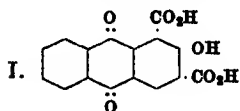
2. Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>.

β-[4-Acetoxy-phenyl]-β-[Indandion-(1.3)-yl-(2)]-α-carbäthoxy-propionsäure-äthylester, β-[4-Acetoxy-phenyl]-β-[Indandion-(1.3)-yl-(2)]-isobornsteinsäure-difäthylester C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus 2-[4-Acetoxy-benzyliden]- indandion-(1.3) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol (IONESCU, SECAREANU, *Bulet. Cluj* 3, 127; *C.* 1927 I, 602). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkal. Lösungen sind orange.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>.

2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-4-[3.4-dimethoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbon- säure-(1)-äthylester C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> = (CH<sub>3</sub> · O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · CH : CH ·  $\left\langle \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle$ . B. Durch Kochen von 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dibenzylidenaceton mit Acetessigester und Natriumäthylat-

Lösung (DICKINSON, HEILBRON, IRVING, *Soc.* 1927, 1892). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in absol. Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure und Eisessig 1-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-3-[3,4-dimethoxy-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(6).



### h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_7$ .

#### Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_7$ .

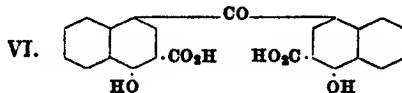
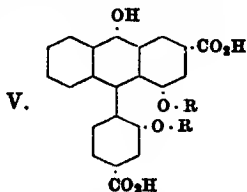
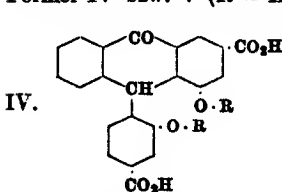
1. 4-Oxy-10-[6-oxy-3-carboxy-phenyl]-anthron-(9)-carbonsäure-(1) bzw. 4-Oxy-10-[6-oxy-3-carboxy-phenyl]-anthranol-(9)-carbonsäure-(1)  $C_{22}H_{14}O_7$ , Formel II bzw. III (R = H).

4-Methoxy-10-[6-methoxy-3-carboxy-phenyl]-anthranol-(9)-carbonsäure-(1) bzw. 4-Methoxy-10-[6-methoxy-3-carboxy-phenyl]-anthron-(9)-carbonsäure-(1)  $C_{24}H_{16}O_7$ , Formel II bzw. III (R =  $CH_3$ ).

a) Anthronform, Formel II (R =  $CH_3$ ). B. Aus 6'.6''-Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.3'.3'') durch 12-stdg. Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure und Kochen des entstandenen labilen Anthranols mit Eisessig (WEISS, KNAPP, *M.* 50, 396). — Nadeln (aus Eisessig). F: 340° (Zers.).

b) Anthranolform, Formel III (R =  $CH_3$ ). B. s. o. bei der Ketonform. — Nicht rein erhalten. Gelbe amorphe Flocken. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sowie in Alkalien mit gelber Farbe und hellblauer Fluorescenz (WEISS, KNAPP, *M.* 50, 396). — Geht beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen in Lösungsmitteln in die Anthronform über.

2. 4-Oxy-10-[2-oxy-4-carboxy-phenyl]-anthron-(9)-carbonsäure-(2) bzw. 4-Oxy-10-[2-oxy-4-carboxy-phenyl]-anthranol-(9)-carbonsäure-(2)  $C_{22}H_{14}O_7$ , Formel IV bzw. V (R = H).



4-Methoxy-10-[2-methoxy-4-carboxy-phenyl]-anthron-(9)-carbonsäure-(2) bzw. 4-Methoxy-10-[2-methoxy-4-carboxy-phenyl]-anthranol-(9)-carbonsäure-(2)  $C_{24}H_{16}O_7$ , Formel IV bzw. V (R =  $CH_3$ ). B. Durch Erhitzen von 2'.2''-Dimethoxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.4'.4'') mit Zinkchlorid auf 200° (WEISS, KNAPP, *M.* 50, 12, 14). — Amorphe, dunkelbraune Flocken. Zersetzt sich im Vakuum bei 250°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit brauner Farbe; die Lösungen in Alkalien fluorescieren grün.

### i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_7$ .

Bis-[4-oxy-3-carboxy-naphthyl-(1)]-keton, 4,4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-keton-dicarbonsäure-(3.3')  $C_{22}H_{14}O_7$ , Formel VI. B. Neben anderen Verbindungen aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Tet. chlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupfer in verd. Alkalilauge bei 65° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 356772, 373736; C. 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 727, 728). — Pulver. Zersetzt sich rasch erhitzt bei 259°; schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe; die Lösung in Sodaaugung ist farblos (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 373736; C. 1923 IV, 593; *Frdl.* 14, 728). — Gibt bei langsamem Erhitzen mit Dimethylanilin bis auf 150° 4,4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-keton (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378909; C. 1923 IV, 594; *Frdl.* 14, 470). — Dinatriumsalz. Krystalle (aus Wasser) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 373736; *Frdl.* 14, 728).

## 5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_8$ .1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_9H_4O_8$ .

**Cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.4)-dion-(5.6)-dicarbonsäure-(1.3), 2.4-Dioxy-5.6-dioxo- $\Delta^{1,3}$ -dihydroisophthalsäure** oder **Cyclohexadien-(3.6)-diol-(4.6)-dion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.3), 4.6-Dioxy-2.5-dioxo- $\Delta^{3,6}$ -dihydroisophthalsäure**  $C_9H_4O_8 = HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad CO \end{array} C \cdot CO_2H$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad C(OH) \end{array} C \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen.

**2.4-Dioxy-6-oxo-5-oximino- $\Delta^{1,3}$ -dihydroisophthalsäure-methylester-äthylester** oder **4.6-Dioxy-2-oxo-5-oximino- $\Delta^{3,6}$ -dihydroisophthalsäure-methylester-äthylester**  $C_{11}H_{11}O_8N = HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \quad CO \end{array} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \quad CO \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \cdot C(OH) \end{array} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \cdot C(OH) \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. s. bei der übernächsten Verbindung. — Blättchen (aus Aceton). F: 152—153° (LEUCHS, A. 460, 23).

**2.4-Dioxy-6-oxo-5-oximino- $\Delta^{1,3}$ -dihydroisophthalsäure-diäthylester** oder **4.6-Dioxy-2-oxo-5-oximino- $\Delta^{3,6}$ -dihydroisophthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{12}O_8N = HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \quad CO \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \cdot C(OH) \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen (E I 520). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,38) 5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester (LEUCHS, A. 460, 24). Bei Einw. von Diazomethan in Äther bei 0° entsteht 4(oder 6)-Oxy-6(oder 4)-methoxy-benzoxazol-dicarbonsäure-(5.7)-diäthylester (?) (Syst. Nr. 4329).

**2.4-Dioxy-5-imino-6-oximino- $\Delta^{1,3}$ -dihydroisophthalsäure-diäthylester** oder **4.6-Dioxy-2-imino-5-oximino- $\Delta^{3,6}$ -dihydroisophthalsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_7N_2 = HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:NH) \quad C(:N \cdot OH) \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $HO \cdot C \begin{array}{c} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(:N \cdot OH) \quad C(OH) \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw. desmotrope Formen (E I 27, 386 als Oxim  $C_{12}H_{14}O_7N_2$  beschrieben). B. Entsteht neben 2.4(oder 4.6)-Dioxy-6(oder 2)-oxo-5-oximino- $\Delta^{1,3}$ (oder  $\Delta^{3,6}$ )-dihydroisophthalsäure-methylester-äthylester (s. o.) aus 4.5.7-Trioxy-phenoxazon-(2)-tetracarbonsäure-(1.3.6.8)-tetraäthylester (Syst. Nr. 4329) bei der Einw. von Hydroxylamin in wäbrig-methylalkoholischer Alkalilauge (LEUCHS, A. 460, 23). — F: 138°. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,38) bei 15—20° geringe Mengen 5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in 80%iger Essigsäure bei 0—20° entsteht 5.6(oder 2.5)-Diamino-2.4(oder 4.6)-dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester. Gibt bei Einw. von überschüssigem Diazomethan in Äther bei 0—20° 5.7-Dioxy-benzimidazol-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester (?).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_6O_8$ .

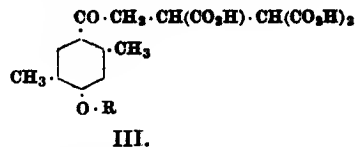
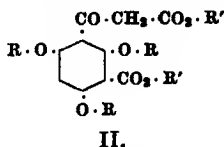
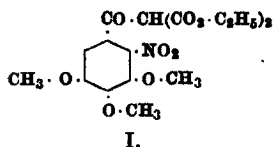
1. **3.4.5-Trioxo-benzoylmalonsäure, Galloylmalonsäure**  $C_{10}H_6O_8 = (HO)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoylmalonsäure-diäthylester, Trimethyläthernitrogalloylmalonsäure-diäthylester**  $C_{17}H_{21}O_{10}N$ , Formel I. B. Aus Natriummalonester und Trimethyläthernitrogalloylchlorid in Alkohol + Äther unterhalb 10° (OVERMYER, Am. Soc. 49, 506). — Krystalle. F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot. Gibt mit methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine weinrote Färbung.

[**2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoyl**]-**cyanessigsäure-äthylester, Trimethyläthernitrogalloylcyanessigsäure-äthylester**  $C_{17}H_{21}O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NO_2) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-cyanessigestern und Trimethyläthernitrogalloylchlorid in Alkohol bei Zimmertemperatur (OVERMYER, Am. Soc. 49, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Gibt mit methylalkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine tiefrote Färbung. — Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure Trimethyläthernitrogalloyl-acetonitril.

2. **2.4.6-Trioxy-3-carboxy-benzoylessigsäure**  $C_{10}H_8O_6$ , Formel II (R und R' = H).

**2.4.6-Trimethoxy-3-carboxy-benzoylessigsäure**  $C_{13}H_{14}O_6$ , Formel II (R =  $CH_3$ , R' = H).  
 B. Aus 2.4.6-Trimethoxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester (s. u.) durch Kochen mit 4 Mol 1 n-Lauge, anfangs in Alkohol, dann in Wasser (LEUCHS, A. 460, 18). — Prismen oder Blättchen (aus heißem Benzol oder Benzol + Äther). F: 142—144°. Zersetzt sich bei etwa 170°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform.



**2.4.6-Trimethoxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäure-methylester**  $C_{16}H_{18}O_6$ , Formel II (R und R' =  $CH_3$ ). B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Diazomethan in Äther (LEUCHS, A. 460, 19). — Tafeln oder Nadeln (aus Ligroin). F: 74°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

**2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{14}H_{16}O_6$ , Formel II (R = H, R' =  $C_2H_5$ ) (H 1047; E I 521). Liefert bei Einw. von Diazomethan in Äther bei 0—20° 2.4.6-Trimethoxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester (LEUCHS, A. 460, 18).

**2.4.6-Trimethoxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{12}H_{22}O_6$ , Formel II (R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ ). B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Öl. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (LEUCHS, A. 460, 18).

## b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$ .

### 1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_8$ .

**1-Oxy-3-benzoyl-propan-tricarbonsäure-(1.2.3)**,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -benzoyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäure,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -benzoyl-tricarballylsäure  $C_{12}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Aufbewahren von 5-Phenyl-2.3-dihydrofuran-tricarbonsäure-(2.3.4)-triäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (ING, PERKIN, Soc. 125, 1826). — Krystalle (aus Wasser). F: 142—143° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5-Phenyl-2.3-dihydrofuran-dicarbonsäure-(2.3). — Kaliumsalz. Krystalle. — Bleisalz. Unlöslich in Wasser.

### 2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_8$ .

1. **3-[4-Oxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.2)**  $C_{18}H_{16}O_8$ , Formel III (R = H).

**3-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-tricarbonsäure-(1.1.2)**  $C_{18}H_{18}O_8$ , Formel III (R =  $CH_3$ ). B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit Natriummalonester in Benzol auf 80° und Kochen des entstandenen öligen Triäthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, Soc. 1929, 2372, 2383). — Nicht rein erhalten. Hellbraune zerfließliche Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. — Liefert beim Erhitzen auf 160° 3-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propan-dicarbonsäure-(1.2) und deren Anhydrid. Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in konz. Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur entsteht [4-Methoxy-2.5-dimethyl- $\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure.

2. **1-Methyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)**  $C_{18}H_{16}O_8 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \text{CH}_3$ .

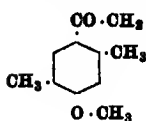
**1-Methyl-3-[4-oxo-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester**, „Vanillal-bis-acetessigester“  $C_{20}H_{20}O_8 =$

$(\text{CH}_3 \cdot \text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \text{CH}_3$  (H 1048). Reduziert rasch kalte

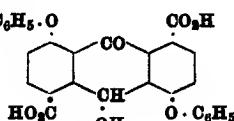
ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung in Gegenwart von etwas Alkali, siedende verdünnte Fehlingsche Lösung und heiße alkalische Methylenblau-Lösung; das Reduktionsvermögen wird durch Kochen mit verd. Alkali zerstört (WESER, J. biol. Chem. 66, 67).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{10}O_8$ .

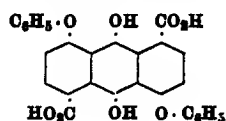
4-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-butan-tricarbonensäure-(2.2.3)-triäthylester  $C_{28}H_{38}O_8$ , Formel IV. *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[4-methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester und der Natriumverbindung des Methylmalonsäure-diäthylesters in Benzol bei 80° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2385). — Prismen (aus Benzin). *F.*: 99°.  $Kp_{0,1}$ : 220° (unter geringer Zersetzung). — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-butan-dicarbonensäure-(2.3).



IV.



V.

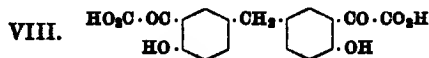
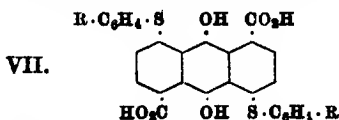


VI.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_8$ .

1. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{10}O_8$ .

10-Oxy-4.8-diphenoxy-9-oxo-dihydroanthracen-dicarbonensäure-(1.5), 10-Oxy-4.8-diphenoxy-anthron-(9)-dicarbonensäure-(1.5) bzw. 9.10-Dioxy-4.8-diphenoxy-anthracen-dicarbonensäure-(1.5), 4.8-Diphenoxy-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5)  $C_{28}H_{18}O_8$ , Formel V bzw. VI. *B.* Durch Reduktion von 4.8-Diphenoxy-anthracinon-dicarbonensäure-(1.5) mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung (SCHOLL, WANKA, *B.* 62, 1429). Durch vollständige Verseifung des Dilactons (Syst. Nr. 2842) oder durch Verseifung des Monolactons (Syst. Nr. 2826) mit siedender alkoholischer Natronlauge (SCH., W.). — Gelb. Die braunrote alkoholisch-alkalische Lösung wird an der Luft unter Reoxydation erst olivgrün, dann hellgelb.



4.8-Bis-phenylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5)  $C_{28}H_{18}O_8S_2$ , Formel VII ( $R = H$ ) bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Verseifung von 4.8-Bis-phenylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5)-dilacton (Syst. Nr. 2842) mit heißer alkoholischer Kalilauge (SCHOLL, WANKA, *B.* 62, 1431). — Die dunkelrote alkoholisch-alkalische Lösung wird an der Luft unter Reoxydation gelb.

4.8-Bis-p-tolylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5)  $C_{28}H_{18}O_8S_2$ , Formel VII ( $R = CH_3$ ) bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Verseifung von 4.8-Bis-p-tolylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5)-dilacton (Syst. Nr. 2842) mit heißer alkoholischer Kalilauge (SCHOLL, WANKA, *B.* 62, 1432). — Die rote alkoholisch-alkalische Lösung wird an der Luft unter Reoxydation orangegelb.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{17}H_{12}O_8$ .

4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dioxyalsäure-(3.3')  $C_{17}H_{12}O_8$ , Formel VIII. *B.* Durch Ansäuern der alkal. Lösung von Diätyl-(5.5')-methan (Formel IX; Syst. Nr. 3632) mit Salzsäure und Kochen des Reaktionsgemisches mit Natriumnitrit (v. BRAUN, *A.* 451, 34). — Schmilzt oberhalb 360°.

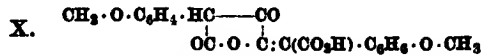
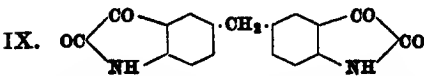
3. Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{18}H_{14}O_8$ .

1. 2.3-Dioxy-1.4-bis-[2-oxo-phenyl]-butan-dicarbonensäure-(1.4),  $\beta$ . $\beta'$ -Dioxy- $\alpha$ . $\alpha'$ -bis-[2-oxo-phenyl]-adipinsäure,  $\alpha$ . $\alpha'$ -Bis-[2-oxo-phenyl]-ketipinsäure  $C_{18}H_{14}O_8 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha$ . $\alpha'$ -Bis-[2-methoxy-phenyl]-ketipinsäure-dinitril  $C_{20}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Methoxy-benzylcyanid und Diäthylmalat in siedender Natriumäthylat-Lösung (PIUTTI, MAZZA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3] 81, 151; *C.* 1926 II, 1086). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol. —

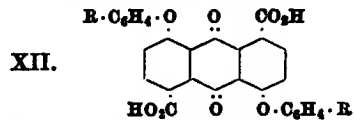
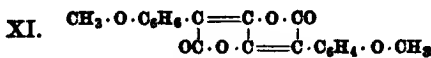


Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und Behandeln des entstandenen nicht näher beschriebenen Dilactons mit siedender 5%iger Sodalösung 2.2'-Dimethoxy-pulvinsäure (Formel X; Syst. Nr. 2626).



2. 2.3-Dioxo-1.4-bis-[4-oxo-phenyl]-butan-dicarbonensäure-(1.4),  $\beta, \beta'$ -Dioxo- $\alpha, \alpha'$ -bis-[4-oxo-phenyl]-adipinsäure,  $\alpha, \alpha'$ -Bis-[4-oxo-phenyl]-ketipinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

$\alpha, \alpha'$ -Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketipinsäure-dinitril  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Methoxy-benzoylanid mit Diäthyl-(oxalat in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (KÖGL, A. 465, 254). — Gelbe Blättchen



aus Eisessig). F: 260° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit der 12-fachen Menge 60%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol 4.4'-Dimethoxy-pulvinsäurelacton (Formel XI; Syst. Nr. 2842).

## d) Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-24}\text{O}_8$ .

4.8-Diphenoxy-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Formel XII (R = H). B. Durch Erhitzen von 4.8-Dichlor-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5) mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 140—150° (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1428). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 273°. — Gibt mit alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung unter Übergang in 4.8-Diphenoxy-anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.5) eine rote Küpe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Ammoniak entsteht 4.8-Diphenoxy-anthracen-dicarbonensäure-(1.5). Bei der Einwirkung von siedender konzentrierter Salpetersäure bildet sich 4.8-Bis-[4-nitro-phenoxy]-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln.

4.8-Bis-[4-nitro-phenoxy]-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_2$ , Formel XII (R =  $\text{NO}_2$ ). B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Hellgelbe Blättchen (aus konz. Salpetersäure). F: 325—326° (Zers.) (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1429). Löst sich in Ammoniak mit gelber, in Natronlauge mit orangeroter Farbe.

4.8-Di-p-tolyloxy-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , Formel XII (R =  $\text{CH}_3$ ). B. Beim Erhitzen von 4.8-Dichlor-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5) mit p-Kresol und Kaliumhydroxyd auf 100° (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1430). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). Verfärbt sich bei ca. 280° und ist bei ca. 317° schwarz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und wird bei 40—50° unter Dunkelgrünfärbung sulfoniert. Die alkal. Hydrosulfitküpe ist rot.

4.8-Diphenoxy-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)-dichlorid  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Cl}_2$ , Formel XIII auf S. 774. B. Aus 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5) und Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1429). — Nadeln.

4.8-Bis-phenylmercapto-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot (\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 4.8-Dichlor-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5) und Thiophenol in siedender Kalilauge in Stickstoff-Atmosphäre (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1430). — Gelbe Stäbchen (aus Nitrobenzol). F: ca. 312° (Zers.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

4.8-Bis-p-tolylmercapto-anthrachinon-dicarbonensäure-(1.5)  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLL, WANKA, B. 62, 1431). — Orangegelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 308° und zersetzt sich bei 310°. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist blau.

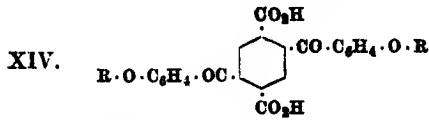
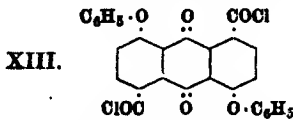
e) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_8$ .

Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{22}H_{14}O_8$ .

1. 2,5-Bis-[4-oxo-benzoyl]-benzol-dicarbonssäure-(1.4), 2,5-Bis-[4-oxo-benzoyl]-terephthalsäure  $C_{22}H_{14}O_8$ , Formel XIV (R = H).

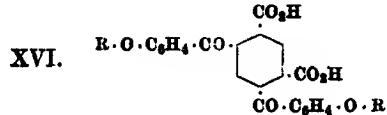
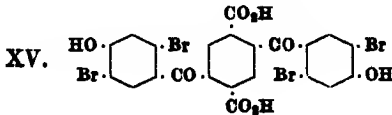
2,5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-terephthalsäure, 2,5-Dianisoyl-terephthalsäure  $C_{24}H_{18}O_8$ , Formel XIV (R =  $CH_3$ ). B. s. u. bei 4,6-Dianisoyl-isophthalsäure. — Krystalle (aus Eisessig). F: 311° (PHILIPPI, SEKA, M. 48, 627). In Wasser schwerer löslich als 4,6-Dianisoyl-isophthalsäure.

2,5-Bis-[2,5-dibrom-4-oxo-benzoyl]-terephthalsäure (?)  $C_{22}H_8O_8Br_2$ , Formel XV. B. Beim Erhitzen von 2,5-Dianisoyl-p-xytol mit Brom in Eisessig auf 170—180° (DE DIESBACH, STREBEL, Helv. 8, 665). — Krystalle (aus Nitrobenzol). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° 1.4.8.11-Tetrabrom-2,9-dioxy-pentacendichinon-(5.14; 7.12) (?) (E II 8, 594).



2. 2,4-Bis-[4-oxo-benzoyl]-benzol-dicarbonssäure-(1.5), 4,6-Bis-[4-oxo-benzoyl]-isophthalsäure  $C_{22}H_{14}O_8$ , Formel XVI (R = H).

4,6-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-isophthalsäure, 4,6-Dianisoyl-isophthalsäure  $C_{24}H_{18}O_8$ , Formel XVI (R =  $CH_3$ ). B. Neben 2,5-Dianisoyl-terephthalsäure beim Erhitzen von Pyromellitsäure-dianhydrid (Syst. Nr. 2797) mit Anisol und Aluminiumchlorid auf 110—120° (PHILIPPI, SEKA, M. 48, 626, 627). — Krystalle (aus Eisessig). F: 285°. In Wasser leichter löslich als 2,5-Dianisoyl-terephthalsäure.



6. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-30}O_9$ .

4'.4''-Dioxy-fuchson-tricarbonssäure-(3.3'.3''), Aurintricarbonssäure  $C_{13}H_{14}O_9 = OC \begin{matrix} \diagup (CO_2H) : CH \\ \diagdown CH = CH \end{matrix} C : C [C_6H_4(OH) \cdot CO_2H]_2$  (H 1050). Darst. Durch gemeinsame

Oxydation von Salicylsäure und Formaldehyd mit salpetriger Säure unterhalb 5° (HEINIG, LAUER, Org. Synth. 9 [1929], 8; Coll. Vol. I [1947], 54; vgl. indessen SCHERRER, SMITH, Bur. Stand. J. Res. 21 [1938], 113). — Indikator-konstante im alkal. Gebiet pk 13,1 (BARKO, Z. prakt. Chim. 12, 1562; Chem. Abstr. 24 [1940], 7205). Zeigt bei  $p_H$  5—9 kaum selektive Absorption, bei  $p_H$  14 tritt eine Absorptionsbande (Maximum bei ca. 544  $m\mu$ ) auf (BARKO; vgl. a. CRAFT, MAKEPEACE, Ind. eng. Chem. Anal. 17 [1945], 207). — Das Ammoniumsalz der Aurintricarbonssäure (Aluminon) gibt mit Aluminiumsalzen in Acetattuffer einen roten Lack, der durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat nicht zersetzt wird (HAMMETT, SOTTEBY, Am. Soc. 47, 142). Die Reaktion dient zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Aluminium (HA., S.; LUNDELL, KNOWLES, Ind. eng. Chem. 18, 60; MIDDLETON, Am. Soc. 48, 2125; YOE, HILL, Am. Soc. 49, 2395; MYERS, MULL, MORRISON, J. biol. Chem. 78, 597; WINTER, THEUN, BIRD, Am. Soc. 51, 2722). Bis zu Konzentrationen von etwa 0,2 mg Al in 100  $cm^3$  erhält man rote Lösungen, bei höherer Konzentration Niederschläge (LU., KN.). Absorptionsspektrum des Aluminiumlacks im Sichtbaren (Maximum bei 500 bzw. 525  $m\mu$ ): BARKO; CR., M. Die Farbintensität ist bei  $p_H$  ca. 5 maximal, oberhalb  $p_H$  7,5 verblaßt die Farbe rasch (W., TH., BR.). Erdalkalien geben erst in wesentlich höherer Konzentration rote Niederschläge, die durch Ammoniumcarbonat entfärbt werden (HA., S.). Mit Beryllium, Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym; Erbium, Zirkon und Thorium entstehen Lacke, die dunkler rot als der Aluminiumlack sind und mit Ausnahme des Zirkonlacks von Ammoniak nicht angegriffen, mit Ausnahme des Berylliumlacks von Ammoniumcarbonat gelöst oder entfärbt werden (MR.). Lackbildung mit Scandium-, Gallium- und Indiumsalzen: COREY, ROGERS, Am. Soc. 49, 216. Chrom(III)-salze geben

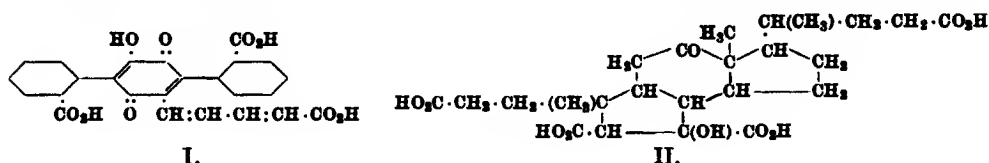
bis 1501]

in essigsaurer Lösung einen roten, durch Ammoniak entfärbbaren Lack, Eisen(III)-salze einen tiefvioletten Niederschlag, der bei Zugabe von Ammoniak rotbraun wird (HAMMETT, SOTTEBY, *Am. Soc.* 47, 142). Komplexkonstanten des Aluminiumlacks und einiger anderer Lacke: BABKO; vgl. THURUN, *J. phys. Chem.* 83, 979, 982. — Zur analytischen Verwendung von Aurintricarbon-säure vgl. a. F. J. WELCHER, *Organic analytical reagents* Bd. II [New York 1947], S. 94.

Ammoniumsalz, Aluminon  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9$ . Schwarzbraune Krystalle (E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 59); hell gelb-braun, glasig (HEISIG, LAUBER, *Org. Synth.* 9 [1929], 9; Coll. Vol. I [1947], 54). Schwer löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform; löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (MERCK).

**b) Oxy-oxo-carbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-34}\text{O}_9$ .**

**6-Oxy-3-[ $\delta$ -carboxy- $\alpha,\gamma$ -butadienyl]-2.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzo-chinon-(1.4), Muscarufin  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_9$ , Formel I.** Diese Konstitution besitzt nach KÖGL, ERXLEREN (*A.* 479 [1930], 16) der rotgelbe Farbstoff des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.), der in der Literatur zuerst von GRIFFITHS (*C. r.* 123 [1896], 1342; 130 [1900], 42) erwähnt und von ZELLNER (*M.* 27 [1906], 282) als in Wasser und Alkohol leicht löslich, in den anderen Lösungsmitteln unlöslich beschrieben wurde. Wird im Ergänzungswerk III abgehandelt.



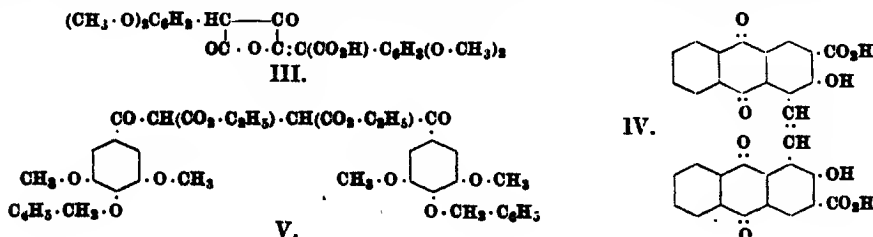
**7. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.**

**a) Oxy-oxo-carbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_{10}$ .**

*Ciliansäure*  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$ , Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**b) Oxy-oxo-carbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-22}\text{O}_{10}$ .**

**2.3-Dioxo-1.4-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-butan-dicarbon-säure-(1.4)-dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-ketipinsäure-dinitril  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2 = (\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ .** B. Aus 3.4-Dimethoxy-benzylcyanid und Diäthyloxalat in siedender Natriumäthylat-Lösung (PIUTTI, MAZZA, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3] 81, 153; *C.* 1926 II, 1036). — Gelbes Pulver (aus Essigsäure und Isoamylalkohol). F: 204° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und Behandeln des entstandenen Dilactons mit heißer 5%iger Sodälösung 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-pulvinsäure (Formel III; Syst. Nr. 2626).



**c) Oxy-oxo-carbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-48}\text{O}_{10}$ .**

**$\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-8-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ , Formel IV.** B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-1-trichloracetaminomethyl-anthrachinon-carbonsäure-(3) mit 10%iger Natronlauge auf 70° und nachfolgenden kurzen Kochen des in der Kälte mit Salzsäure

schwach angesäuerten Reaktionsgemisches mit Natriumnitrit, neben 2-Oxy-anthrachinon-dicarbonssäure-(1.3) (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* 11, 1124). — Schwärzliches Pulver mit 2 H<sub>2</sub>O. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, die Lösung in Alkalien violettblau. Die Hydrosulfitküpe ist grün und färbt Baumwolle schwach blau. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat oder Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 2-Oxy-anthrachinon-dicarbonssäure-(1.3).

## 8. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 12 Sauerstoffatomen.

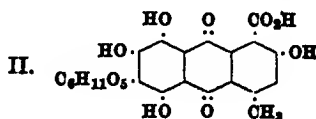
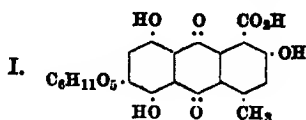
### a) Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-22</sub>O<sub>12</sub>.

$\alpha,\alpha'$ -Bis-[3.5-dimethoxy-4-benzyloxy-benzoyl]-bernsteinsäure-diäthylester,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[O-benzyl-syringoyl]-bernsteinsäure-diäthylester<sup>1)</sup> C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>12</sub>, Formel V auf S. 775. B. Aus dem Kaliumsalz des [O-Benzyl-syringoyl]-essigsäure-äthylesters durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat in Benzol oder mit Jod in Benzol, anfangs unter Kühlung, dann auf dem Dampfbad (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1559). — Prismen (aus Methanol). F: 173—176°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Methanol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Gibt keine Eisenchloridreaktion. [КОВЕЛ]

### b) Oxy-oxo-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n-24</sub>O<sub>12</sub>.

**Desoxycarminsäure** C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, Formel I. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Carminsäure, s. u. — B. Bei der Reduktion von Carminsäure mit Zinkstaub und siedendem Eisessig und Oxydation der gebildeten Leukoverbindungen in Natronlauge durch Einleiten von Luft; Reinigung über das Heptaacetylderivat (DIMBOTH, KÄMMERER, *B.* 53, 476). — Gelbrote Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Stark optisch-aktiv. Löslich in Alkohol und Pyridin, schwerer in Eisessig und Wasser, unlöslich in Benzol und Essigester. Die Lösungen in sehr verd. Natronlauge sind rot (Absorptionsbanden bei ca. 545 und 580 m $\mu$ ), solche in starker Natronlauge blau; löst sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe (Absorptionsbanden bei 545 und 585 m $\mu$ ), die auf Zusatz von Borsäure bläulich wird (Absorptionsbanden bei ca. 535 und 580 m $\mu$ ). — Liefert bei 1-stdg. Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad, Versetzen der Lösung mit Blei(IV)-acetat und Zugabe von wenig konz. Schwefelsäure Oktaacetylcarminsäure (S. 779).

**Heptaacetyldeoxycarminsäure** C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub> = [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O(CO·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>·CO·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CO)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Orangefelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 245—250° (Zers.) (DIMBOTH, KÄMMERER, *B.* 53, 477).



## 9. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.

**Carminsäure** C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* 33 [1900], 149; DIMBOTH, *A.* 399 [1913], 1; *B.* 53, 474. Versuche zur Konstitutionsaufklärung des Restes C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>, der durch Kohlenstoff an den Anthrachinonring gebunden ist: MIYAGAWA, *Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ.* 4 [1926/27], 99; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 1127; *C.* 1937 I, 885. — V. In der Cochenille, den getrockneten Weibchen einer in Mexiko, Mittel- und Südamerika heimischen Schildlaus (*Coccus cacti coccinelliferi*) (PELLETIER, CAVENTOU, *A. ch.* [2] 8 [1818], 250; DE LA RUE, *A.* 64 [1848], 8).<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ist vielleicht  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[O-benzyl-syringoyl]-fumarsäure (oder -maleinsäure)-diäthylester C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>11</sub>.

bis 1503]

Cochenille kam bald nach der Entdeckung Amerikas nach Europa, und das kräftigere Cochenille-rot verdrängte allmählich die Färberei mit dem Kermesfarbstoff der Mittelmeerländer (vgl. Kermessäure, E I 524), bis die wohlfeileren Azofarbstoffe ihm den Rang abliefen; vgl. hierüber H. E. FIERZ-DAVID, *Künstliche organische Farbstoffe* [Berlin 1926], S. 7; M. DINGLEB, *Cochenille und Kermes in: F. PAX, W. ARNDT, Die Rohstoffe des Tierreichs, Bd. II* [Berlin 1929], S. 343; ANONYMUS, *Farbe Lack* 1924, 492, 504, 517, 524; KARR, *Textile Colorist* 58 [1936], 672, 771. — B. Beim Kochen von Carminsäure-anhydrid (S. 778) mit 10%iger Natronlauge (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 47 [1914], 1219). Über eine Bildung des Oktaacetyl-derivats aus Desoxycarminsäure s. dort (S. 776). — *Darst.* Man zieht gepulverte Cochenille mit siedendem Wasser aus, fällt den Farbstoff aus der wäbr. Lösung mit Bleiacetat (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. 27 [1894], 2980) und zersetzt das Bleisalz mit methylalkoholischer Schwefelsäure (DIMROTH, A. 399 [1913], 16).

Feurig rote Nadelchen (aus 85%igem Methanol) (DIMROTH, A. 399 [1913], 16; vgl. a. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. 27 [1894], 2981; LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. 33 [1900], 149; v. MILLER, ROHDE, B. 30 [1897], 1763). Über die ab 130° eintretende Dunkel-färbung vgl. SCH., M., B. 27, 2982; v. M., R., B. 30, 1763.  $[\alpha]_{D}^{25} = +51,6^{\circ}$  (Wasser;  $p = 1$ ) (D., KÄMMERER, B. 53, 480). Absorptionsspektrum in Alkalien (571 und 530  $m\mu$ ): SCH., M.; D., FICK, A. 411 [1916], 334; in konz. Schwefelsäure (544 und 504  $m\mu$ ) und konz. Schwefel-säure + Borsäure (498  $m\mu$ ): D., F. Leicht löslich in Wasser (SCH., M.). 10  $cm^3$  Wasser lösen 6 g (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 47 [1914], 1218); ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform (SCH., M.). Verdünnte Alkalien lösen mit karmin-roter, konzentrierte mit blauer Farbe (D., K., B. 53, 477). Diffusion in Alkohol: ÖHOLM, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* 2 [1912], Nr. 24; C. 1913 I, 1650.

Bei der Ozonspaltung von Carminsäure in Wasser erhält man neben anderen Produkten eine amorphe Substanz, die bei der Oxydation mit 1%iger wäbriger Bariumpermanganat-Lösung unter Eiskühlung eine Carbonsäure  $C_6H_{12}O_4(?)$  (S. 779) ergibt (MIYAGAWA, *Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ.* 4 [1926/27], 106, 109; C. 1927 I, 885). Die Oxydation mit Wasserstoff-peroxyd in Natronlauge bei Gegenwart von Kobalt(II)-sulfat führt zu 3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(2.8) (E I 523) (DIMROTH, A. 399 [1913], 16). Durch Behandeln von Carminsäure mit Permanganat (entsprechend 7—8 Atomen Sauerstoff) in verd. Schwefelsäure bei 0° und folgendes Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man 2.3.6-Tri-oxo-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5) (Carminazarin) (H 1040; E I 516) und andere Produkte (D., B. 42 [1909], 1621, 1625). Bei Einw. von 1 Mol gefälltem Mangan(IV)-oxyd in 10%iger Essigsäure bei -4° bildet sich braungelbes, nur in Lösung erhaltenes Carminochinon, das beim Versetzen der Lösung mit schwefliger Säure, teilweise auch bei mehrstündigem Aufbewahren oder kurzem Erwärmen der Lösung Carminsäure regeneriert (D., B. 42, 1617, 1626; vgl. D., A. 399, 17). Beim Behandeln mit Kaliumpersulfat und Kalilauge erhält man 6-Oxy-4-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3) (Cochenillesäure; S. 410) neben wechselnden Mengen 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure ( $\alpha$ -Coccinsäure; S. 357) und anderen Produkten (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, B. 30 [1897], 688, 1731). Bei der Destillation von Carminsäure mit Zinkstaub bilden sich geringe Mengen Anthracen und 1-Methyl-anthracen (FÜRTH, B. 16 [1883], 2171; D., A. 399, 10, 34). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig und Oxydation der Leukoverbindung in Natronlauge durch Einleiten von Luft entsteht Desoxy-carminsäure (S. 776) (D., KÄMMERER, B. 53, 476).

Beim Stehenlassen von Carminsäure mit Brom in 50%iger Essigsäure bei 0° erhält man Dibromcarminsäure-hydrobromid (S. 778) (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. 33 [1900], 152); energisichere Einw. von Brom in wäbr. Essigsäure in der Wärme ergibt 2.6.8-Tribrom-3.7-dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4) ( $\beta$ -Bromcarmin; H 8, 414; E I 8, 700) und weiterhin 2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxy-4-methyl-hydrinden ( $\alpha$ -Bromcarmin; H 8, 297; E I 8, 632) (WILL, LEYMANN, B. 18 [1885], 3181; v. MILLER, ROHDE, B. 26 [1893], 2661). Carminsäure liefert in der Kalischmelze unterhalb 200° neben Oxalsäure und Bernsteinsäure geringe Mengen einer als Coccinin bezeichneten Trioxy-dimethyl-anthranol-carbonsäure (E I 507) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 141 [1867], 340; DIMROTH, A. 399 [1913], 6, 25). Beim Kochen von Carminsäure mit Thionylchlorid entsteht Carminsäureanhydrid  $C_{27}H_{18}O_{12}$  (S. 778) (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 47 [1914], 1218), während man beim Erhitzen von Carminsäure auf 150—155° oder bei mehrstündigem Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 95—100° Anhydrocarminsäure  $C_{22}H_{14}O_{10}$  (S. 778) erhält (LIE., LIE., B. 42 [1909], 1924, 1929; vgl. LIE., B. 31 [1898], 2081). Beim Kochen mit 86%iger Schwefelsäure entsteht neben anderen Produkten 2.x.x-Trioxo-4-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (E I 517) (DIMROTH, A. 399 [1913], 14, 32; vgl. D., KÄMMERER, B. 53, 474 Anm.); ein (als Rufiococcin bezeichnetes) Gemisch dieser Säure mit 3.x.x-Trioxo-1-methyl-anthrachinon (E I 8, 743) wurde beim Erhitzen von Carminsäure mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° erhalten (LIE., VAN DORP, A. 163 [1872], 106; LIE., LIE., B. 47, 1216). Beim Kochen von Carminsäure mit Salpetersäure (D: 1,37—1,40) (DE LA RUE, A. 64 [1848], 23; LIE., VAN D., A. 163, 100) erhält man 2.4.6-Trinitro-5-oxy-3-methyl-benzoesäure (Nitrococcussäure; H 227) und Oxalsäure.

Carminsäure läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Siedehitze nicht verestern (LIEBERMANN, LIEBERMANN, *B.* 42, 1922). Ein Methyläther-methylester (S. 780) entsteht bei Einw. von Dimethylsulfat in Kalilauge in der Siedehitze (LIE., LIE., *B.* 42, 1926) oder in Natronlauge bei sehr gelinder Wärme (DIMBOTH, *B.* 43, 1400). Bei mehrstündigem Erwärmen mit Methyljodid und Silberoxyd, anfangs unter Zusatz von Äther, wird ein Hexamethylderivat neben einem Pentamethylderivat gebildet; analoge Äthylierung ergibt ein nicht näher beschriebenes Gemisch von Tetraäthyl- und Pentaäthylderivat, während Propylierung zum nicht näher beschriebenen Tetrapropylderivat führt (LIE., LIE., *B.* 42, 1927). Carminsäure liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad Hexaacetylcarminsäure, während in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur Oktaacetylcarminsäure entsteht (DIMBOTH, KÄMMERER, *B.* 53, 478; vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* 30 [1897], 1760). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid, zuletzt auf 110°, erhält man Hexabenzoylcarminsäure (LIE., HÖRING, WIEDERMANN, *B.* 33, 151).

Carminsäure färbt Wolle auf Tonerdebeize blautichigrot („karmoisinrot“) und auf Zinnbeize leuchtend scharlachrot (DIMBOTH, *A.* 399 [1913], 11; vgl. a. PELLETIER, CAYENTOU, *A. ch.* [2] 8 [1818], 250), Baumwolle auf Tonerdebeize bordeauxrot und auf Eisenbeize schwärzlich violett (D.). Sie diene als Wollfarbstoff (D.), wird aber in der Färberei kaum noch verwendet (F. M. ROWE, *Colour Index* [Bradford 1924], Nr. 1239; *Schulz Tab.*, Nr. 1381; vgl. G. COHN in F. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 5 [Berlin-Wien 1930], S. 148). Über Verwendung zum Färben von Lebensmitteln vgl. H. E. FIEBZ-DAVID, *Künstliche organische Farbstoffe* [Berlin 1926], S. 7; in der Kosmetik: F. WINTER, *Handbuch der gesamten Parfümerie und Kosmetik*, 4. und 5. Aufl. [Wien 1949], S. 570. Carminsäurefärbungen in der zoologisch-mikroskopischen Technik: W. A. COLLIER in E. ABDERHALDEN, *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abt. IX, Tl. 1, 2. Hälfte, Band 2 [Berlin-Wien 1929], S. 1525; B. ROMEIS, *Mikroskopische Technik* [München 1948], S. 150. Der auch als Malfarbe verwendete Cochenillolaok (Carmin) ist eine Tonerde-Kalk-Proteinverbindung (vgl. LIEBERMANN, *B.* 18 [1885], 1973; ANONYMUS, *Farbe Lack* 1924, 518). Über Erzeugungsländer und Umfang des Handels in neuerer Zeit vgl. z. B. *Chem. Trade J.* 97 [1935], 272; 101 [1937], 232; 102 [1938], 288; 104 [1939], 408.

Carminsäure verbindet sich mit Basen zu sauren und neutralen, meist schlecht charakterisierten Salzen (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* 33 [1900], 150; vgl. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27 [1894], 2982). — Natriumsalz. Über verschiedene Präparate vgl. SCHALLER, *Bl.* [2] 2 [1864], 416; L., H., W.; PEKIN, WILSON, *Soc.* 83 [1903], 139. — Kaliumsalze. Vgl. darüber HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141 [1867], 335, 339; P., W. — Kupfersalz. Vgl. darüber DE LA RUE, *A.* 64 [1848], 22. — Silbersalz  $\text{AgC}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_{13}$ . Krystallinischer orange-farbener Niederschlag (L., H., W., *B.* 33, 150). — Calciumsalze. Vgl. darüber HL., GR., *A.* 141, 335; L., H., W. — Bariumsalze. Vgl. darüber HL., GR.; L., H., W.; P., W. — Über Thallium-, Lanthan- und Cersalze vgl. GUGGIARI, *B.* 45 [1912], 2445. — Äthylaminsalz  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} + 3\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ . Braune Nadelchen (aus Alkohol). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther (L., H., W.). — Anilinsalz  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Rote Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: ca. 190° (Zers.) (v. MILLER, ROHDE, *B.* 30 [1897], 1764; vgl. a. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27, 2983). — Benzylaminsalz  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} + 3\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  (L., H., W.). — Chinolinsalz  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} + \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . Rote Schuppen. F: ca. 220° (Zers.) (v. M., R.).

Carminsäureanhydrid  $\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{O}_{12}$ . *B.* Beim Kochen von Carminsäure mit Thionylchlorid (LIEBERMANN, LIEBERMANN, *B.* 47 [1914], 1218). — Leuchtend rotes Pulver. In Wasser kolloidal löslich, in Gegenwart einer Spur Säure unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in 1%iger Kalilauge und in Pyridin. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Carminsäure. — Zeigt die färberischen Eigenschaften der Carminsäure nur noch in geringem Maße.

Anhydrocarminsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ . Die Einheitlichkeit ist fraglich. — Zur Konstitution vgl. DIMBOTH, KÄMMERER, *B.* 53, 475. — *B.* Beim Erhitzen von Carminsäure auf 150° bis 155° (LIEBERMANN, LIEBERMANN, *B.* 31 [1898], 2081; 42 [1909], 1924). Bei mehrstündigem Erwärmen von Carminsäure oder ihrem Tetramethylderivat mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 95–100° (L., L., *B.* 42, 1924, 1929). — Braunes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löst sich in Alkohol mit brauner, in Alkalien mit karminroter Farbe (L., L., *B.* 42, 1924). — Wird bei mehrstündigem Kochen mit 25%igen Alkalilauge nicht in Carminsäure zurückverwandelt (L., L., *B.* 47 [1914], 1219). — Zeigt noch in hohem Maße die färberischen Eigenschaften der Carminsäure (L., L., *B.* 42, 1924, 1929).

Tetramethylanhydrocarminsäure  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{10} = \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8(\text{O}-\text{CH}_3)_4$ . *B.* Durch Kochen von Anhydrocarminsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (LIEBERMANN, LIEBERMANN, *B.* 42 [1909], 1929). — Amorph, braunrot (aus Benzol + Ligroin). Unlöslich in Alkalien; färbt auch aus alkoh. Lösung Beizen nicht.

Dibromcarminsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Br}_2$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Stehenlassen von Carminsäure mit Brom in 50%iger Essigsäure unter Eiskühlung (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* 33 [1900], 152). —  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Br}_2 + \text{HBr}$ . Citronengelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser (L., H., W.). Löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Unbeständig. Rötet sich am Tages-

licht nach wenigen Stunden. Geht beim Kochen in Wasser oder besser in Eisessig unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Decarboxydbromcarminsäure über.

Decarboxydbromcarminsäure  $C_{21}H_{15}O_{11}Br_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote, hygroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser in der Kälte, ziemlich schwer löslich in der Siedehitze, löst sich in verd. Alkalien mit karminroter Farbe (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. 33 [1900], 154). Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bariumchlorid einen violettroten Niederschlag. — Färbt Beizen ähnlich wie Carminsäure.

Hexaacetyldecarboxydbromcarminsäure  $C_{23}H_{20}O_{17}Br_2 = C_{21}H_{15}O_5Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$ . B. Aus Decarboxydbromcarminsäure, Acetanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. 33 [1900], 155). — Orangefarbenes Pulver.

Hexabenzoyldecarboxydbromcarminsäure  $C_{63}H_{42}O_{17}Br_2 = C_{21}H_{15}O_5Br_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_6$ . B. Durch Erwärmen von Decarboxydbromcarminsäure mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. 33 [1900], 155). — Orangerotes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt zwischen 160° und 170° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkalien.

Carbonsäure  $C_6H_8O_4(?)$ . B. Das Bariumsalz entsteht neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von Carminsäure in Wasser und Oxydation des amorphen Reaktionsprodukts mit 1%iger wässriger Bariumpermanganat-Lösung unter Eiskühlung (MIYAGAWA, Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ. 4 [1926/27], 106, 109; Chem. Abstr. 21 [1927], 1127; C. 1937 I, 885). —  $[\alpha]_D^{20}$ : +12,1° (Wasser; c = 2). — Reduktion mit Natriumamalgam und etwas Eisessig führt zu einer Methylpentose (?) (s. u.). —  $KC_6H_{11}O_6$ .  $[\alpha]_D^{20}$ : +6° (Wasser; c = 8). —  $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + H_2O$ . Hygroskopisch.  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,7° (Wasser; c = 10). Verliert das Wasser bei 65° im Vakuum.

Methylpentose  $C_6H_{12}O_5(?)$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Amorphe, hygroskopische gelbe Substanz von schwach süßem, später bitterem Geschmack.  $[\alpha]_D^{20}$ : +8,1° (c = 6) (MIYAGAWA, Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ. 4 [1926/27], 111; Chem. Abstr. 21 [1927], 1127; C. 1937 I, 886). Reduziert sehr leicht Fehlingsche Lösung.

Tetramethylderivat der Carminsäure  $C_{26}H_{20}O_{12} = C_{22}H_{14}O_9(O \cdot CH_3)_4$ . B. Beim Erwärmen des Penta- und Hexamethylderivats der Carminsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 70° oder besser mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis gegen 90° (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 42 [1909], 1928). — Rotes Pulver. Löst sich in Sodälösung mit karminroter, in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karminrot. — Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 95–100° ergibt Anhydrocarminsäure (S. 778) (L., L., B. 42, 1929). — Färbt Beizen ziemlich kräftig cochenillerot an.

Pentamethylderivat der Carminsäure  $C_{27}H_{20}O_{12} = C_{23}H_{16}O_9(O \cdot CH_3)_5$ . B. s. im folgenden Artikel. — Orangefarbenes Pulver. Schwer löslich in Alkalien mit rotvioletter Farbe (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 42 [1909], 1927). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 70° oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis gegen 90° das Tetramethylderivat. — Färbt Beizen nicht.

Hexamethylderivat der Carminsäure  $C_{28}H_{22}O_{12} = C_{24}H_{18}O_9(O \cdot CH_3)_6$ . B. Neben bedeutend geringeren Mengen des Pentamethylderivats beim Erwärmen von Carminsäure mit Methyljodid und Silberoxyd, anfangs unter Zusatz von Äther (LIEBERMANN, LIEBERMANN, B. 42 [1909], 1927). — Bläugelbes Pulver, das bei 90° zu schmelzen beginnt. Mit roter Farbe löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Reagiert mit Halogenwasserstoffsäuren wie das Pentamethylderivat. — Färbt Beizen nicht.

Tetraacetylcarminsäure  $C_{29}H_{20}O_{17} = C_{21}H_{11}O_8(OH)_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Oktaacetylcarminsäure mit der berechneten Menge 0,95 n-Natronlauge (MIYAGAWA, Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ. 4 [1926/27], 103; Chem. Abstr. 21 [1927], 1127; C. 1937 I, 885). — Gelbbraune amorphe Substanz, die sich bei Zugabe von Wasser zur Lösung in Eisessig zuweilen in Kristallen abscheidet. Zersetzt sich bei 155–170°. Löslich in Methanol, Äther und Chloroform; unlöslich in Petroläther und Wasser.

Hexaacetylcarminsäure  $C_{34}H_{20}O_{18} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4 C_6H_7O \cdot (HO)_2 (CH_2 \cdot CO \cdot O)_2 C_6(CO)_2 C_6H(CH_2)_2 (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Erwärmen von Carminsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der Carminsäure (DIMBOTH, KÄMMERER, B. 53, 479; vgl. s. v. MILLER, ROHDE, B. 30 [1897], 1760). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol) (v. M., R.). Gelbrote Kristallaggregate (aus verd. Alkohol). Sintert bei 170° unter Zersetzung (D., K.), schmilzt bei ca. 210° (Zers.) (v. M., R.). Löslich in Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser (D., K.). — Läßt sich mit der berechneten Menge Blei(IV)-acetat zu einem unbeständigen Dichinon oxydieren, das mit schwefliger Säure Hexaacetylcarminsäure regeneriert (D., K.).

Oktaacetylcarminsäure  $C_{38}H_{20}O_{21} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4 C_6H_7O \cdot (CH_2 \cdot CO \cdot O)_2 C_6(CO)_2 C_6H(CH_2)_2 (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Carminsäure und Acetanhydrid beim Aufbewahren mit etwas konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (DIMBOTH, KÄMMERER, B. 53, 478; vgl. v. MILLER,

ROHDE, *B.* 30 [1897], 1760). Bei weiterem Acetylieren von Hexaacetylcarminsäure (v. M., R., *B.* 30, 1761). Über eine Bildung aus Desoxycarminsäure s. dort (S. 776). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). Schmilzt zwischen ca. 155° und ca. 165° (v. M., R.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +80,6° (Chloroform;  $p = 2,4$ ) (D., K., *B.* 53, 480). — Zersetzt sich gegen 206° (v. M., R., *B.* 30, 1761 Anm. 1). Setzt aus Natriumdicarbonat-Lösung Kohlendioxyd frei (v. M., R.). Beim Erhitzen mit der berechneten Menge 0,95 n-Natronlauge erhält man Tetraacetylcarminsäure (MIYAGAWA, *Mem. Coll. Eng. Kiushu Univ.* 4 [1926/27], 103; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 1127; *C.* 1927 I, 885).

**Hexabenzoylcarminsäure**  $C_{64}H_{44}O_{10} = C_{21}H_{11}O_2(OH)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_6 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2 g Carminsäure mit 5 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid auf 80°, zuletzt auf 110° (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* 33 [1900], 151). — Orangefarbenes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Sodalösung. Wird von verd. Alkalien nur langsam gelöst.

**Carminsäuremethyläther-methylester**  $C_{24}H_{24}O_{13} = C_6H_{11}O_2 \cdot (HO)_2C_6(CO)_2C_6H(CH_3)(O \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Carminsäure bei Einw. von Dimethylsulfat in Kalilauge in der Siedehitze (LIEBERMANN, LIEBERMANN, *B.* 42 [1909], 1926) oder in Natronlauge bei sehr gelinder Wärme (DIMBOTH, *B.* 43 [1900], 1400). — Rote Krystalle (aus Wasser oder wäßr. Methanol). Sehr hygroskopisch (D.). Fast unlöslich in Wasser bei Zimmertemperatur, etwas löslich in der Siedehitze (L., L.). Löst sich in Alkalien karminrot mit einem Stich ins Violette (L., L.). — Gibt mit Salpetersäure auf dem Wasserbad 6-Methoxy-4-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3) (Methyläthercochenillesäure) (E I 286) und ihren Monomethylester (S. 410) (D.). — Färbt die gewöhnlichen Beizen ähnlich, aber weniger stark als Carminsäure (L., L.). [BEHRE] ]



## Register<sup>1)</sup>.

### A.

Acenaphthenchinon-bisacetylcarboxymethid,  
Diäthylester (H 921).  
-- carbonsäurenitril 581.  
Acenaphthoyl-benzoesäure 549 (H 786).  
-- propionsäure 532.  
Acetaly-anisamid (H 165).  
-- salicylamid (H 91).  
Acetamino-cinnamoylarginin 475.  
-- cinnamoylglutaminsäure 475.  
-- cinnamoylglycin 474.  
-- cinnamoylglycinäthylester 474.  
-- cinnamoylserin 475.  
-- methoxyphenylacrylsäure (H 955).  
-- oxyzimtsäure 678.  
-- phenylacrylsäure 471 (H 683).  
-- phenylglyoximacetat 462.  
-- zimtsäure 471 (H 683).  
Acetessigester-benzalacetophenon (H 834;  
E I 401).  
-- benzalacetylaceton (H 875).  
-- benzalbenzoylaceton (H 890).  
-- dibenzalaceton (H 978; E I 478).  
Acetimino-hydrozimtsäure 471 (H 683).  
-- methoxyphenylpropionsäure (H 955).  
-- nitrophenylpropionsäure 477.  
-- oxyphenylpropionsäure 678.  
-- phenylpropionsäure 471 (H 683).  
-- phenylpropionylarginin 475.  
-- phenylpropionylglutaminsäure 475.  
-- phenylpropionylglycin 474.  
-- phenylpropionylglycinäthylester 474.  
-- phenylpropionylserin 475.  
Acetocamphenylcarbonsäure 433 (H 628).  
Acetosalicylat 54 (H 83).  
Aceton-äthylendicarbonensäure (H 846).  
-- bithiosalicylsäure (E I 55).  
-- bithiosalicylsäureäthylester (E I 59).  
-- carbäthoxybenzylisothiosemicarbazon 130.  
-- oximacetoxybenzoat 60.  
-- oxyphenacetylhydrazon (H 209).  
Acetonyl-benzoesäure 487 (H 702).  
-- benzoylessigsäureäthylester (H 819).  
-- benzoylpropionsäure 572.  
-- cyclohexanessigsäure 433.  
-- cyclohexanmalonsäure 597.  
Acetonylcyclohexyl-essigsäure 433.  
-- essigsäuremethylester 433.  
-- essigsäuremethylestersemicarbazon 433.

Acetonylcyclohexyl-essigsäuresemicarbazon  
433.  
-- malonsäure 597.  
-- malonsäurediäthylester 597.  
-- malonsäurediäthylestersemicarbazon 598.  
-- malonsäuresemicarbazon 597.  
Acetonyl-cyclopentanessigsäure 430.  
-- cyclopentanessigsäuremethylester 430.  
-- cyclopentanessigsäuremethylestersemi-  
carbazon 430.  
-- cyclopentanessigsäuresemicarbazon 430.  
-- cyclopentanmalonsäure und Derivate 597.  
-- cyclopentylmalonsäure und Derivate 597.  
-- naphthochinonessigsäureäthylester (H 880).  
Acetophenoncarbonsäure 479, 480 (H 672, 690,  
694; E I 319, 330).  
Acetophenoncarbonsäure- s. a. Benzoylessig-  
säure-.  
Acetophenoncarbonsäure-äthylamid  
(H 692).  
-- äthylester (H 692, 695).  
-- amid (H 692).  
-- chlorid (H 692).  
-- hydrazonjodäthylat (H 691).  
-- hydrazonjodmethylat (H 691).  
-- menthylester 479.  
-- methylester (H 694, 695).  
-- nitril (H 694, 695).  
-- oxim 479.  
Acetophenon-cyanhydrin (H 260; E I 114).  
-- dicarbonensäure (H 862).  
-- dicarbonensäure, Derivate 607 (H 861;  
E I 418).  
-- oxalsäure 567 (H 814; E I 395).  
-- tricarbonensäuretriäthylester (E I 451).  
Acetoximino-fluorencarbonensäureamid  
(H 775).  
-- phenylbuttersäure (H 698).  
-- phenyllessigsäure (H 656).  
-- phenyllessigsäureacetamidoxim 462.  
-- phenyllessigsäurenitril (H 661).  
Acetoxy-acenaphthenylphthalid 549.  
-- acetoximinodiphenylbuttersäuremethyl-  
ester 709.  
-- acetoximinophenylchlorphenylbuttersäure-  
methylester 711.  
-- acetoxymalonsäure 43 (E I 31).  
-- acetoxybenzyl-naphthoesäuremethylester  
(E I 226).  
-- acetoxymethylbenzoesäure (E I 99, 101).

<sup>1)</sup> Gleichzeitig Register für Band 10 des Hauptwerks und des Ergänzungswerks I. Vgl. E II 9, 744 Anm.

- Acetoxy-acetoxymethylbenzonitril (H 421).  
 — acetylchloralsalicylsäure (E I 47).  
 — acetylsalicylsäure 43 (E I 31).  
 — äthylphenylpropylencarbonsäure (H 316).  
 — äthylphenylvinyllessigsäure (H 316).  
 — allylbenzoesäure (E I 139).  
 — anthracencarbonsäure 240, 241.  
 — atropasäureäthylester (H 306).  
 — atropasäurementhylester (H 307).  
 — atropasäuremethylester (H 306).  
 — benzalmalonsäureäthylesternitril (H 521).  
 — benzalmalonsäuremethylesternitril (H 521).  
 — benzalpropionsäure (H 309).  
 — benzalvaleriansäure (H 316).  
 — benzamid 58, 82, 101 (H 93).  
 — benzanthroncarbonsäure 715.  
 Acetoxy-benzoesäure 41, 80, 94  
 (H 67, 138, 157; E I 28, 64, 70).  
 Acetoxybenzoesäure- s. a. Acetylsalicylsäure-.  
 Acetoxybenzoesäure-äthylester 48, 81, 96  
 (H 75; E I 34).  
 — anhydrid (H 85; E I 42).  
 — azid 61.  
 — bromäthylester (E I 35).  
 — carboxyphenylester 99 (H 162; E I 75).  
 — chloracetaminoäthylester (E I 43).  
 — dichlorbutylester (E I 36).  
 — isoamylester (E I 36).  
 — menthylester 50 (E I 37).  
 — methylester 47, 81 (H 73, 159; E I 33).  
 — naphthylester (H 80, 81).  
 — nitrobenzylester (E I 38, 65).  
 — nitrophenoxyäthylester (H 81).  
 — phenylester 51 (H 79, 161).  
 — propylester (E I 35).  
 — tribrombutylester (E I 36).  
 — trichlorbutylester (E I 36).  
 — trichlorisopropylester (E I 36).  
 Acetoxybenzonitril 60 (H 97, 141, 168; E I 78).  
 Acetoxybenzoyl- s. a. Acetylsalicyl-.  
 Acetoxybenzoyl-chlorid 55, 82, 100 (H 86; E I  
 43, 77).  
 — cyanessigsäureäthylester (H 1021).  
 — cyanid (H 950).  
 — essigsäureäthylester 677.  
 — malonsäureäthylesternitril (H 1021).  
 — oximinophenylchlorphenylbuttersäure-  
 methylester 711.  
 Acetoxybenzoyloxy-benzamid 60, 82, 101.  
 — benzoesäure 54, 82, 99, 252 (H 162; E I 41,  
 75, 177, 181, 188).  
 — benzoesäureäthylester 99.  
 — benzoesäuremethylester 252 (E I 189).  
 — benzoylchlorid 56, 82, 100.  
 — zimtsäure 295.  
 Acetoxybenzoylzimtsäureäthylester (H 976).  
 Acetoxybenzyliden- s. Acetoxybenzal-.  
 Acetoxybenzyl-naphthoesäure (E I 168).  
 Acetoxycamphancarbonsäure 21.  
 Acetoxycinnamoyl-chlorid 174, 182.  
 — oxycinnamoyloxyzimtsäure 181.  
 — oxycinnamoyloxyzimtsäuremethylester  
 181.  
 — oxyzimtsäure 181.  
 — oxyzimtsäuremethylester 181.  
 Acetoxycyan-naphthalin 206, 214.  
 — phenylcrotonsäurenitril (H 523).  
 — phenyltolylacrylsäurenitril (H 532).  
 — zimtsäureäthylester (H 521).  
 — zimtsäuremethylester (H 521).  
 Acetoxy-cyclobutancarbonsäure (H 4).  
 — cyclogeraniolancarbonsäure (H 20, 21).  
 — cyclogeraniolancarbonsäureäthylester  
 (H 20).  
 — cyclogeraniolancarbonsäurechlorid (H 22).  
 — cyclohexyllessigsäureäthylester (E I 5).  
 — diacetoxycyclohexylbenzoesäure 253.  
 — diallylbenzoesäure (E I 143).  
 — dicarboxyphenyllessigsäuretriäthylester  
 (H 581).  
 — dichloracetoxycyclohexylbenzoesäure 300.  
 — dicyanstilben (H 532).  
 Acetoxymethyl-ketonsäure (H 265).  
 — benzonitril 161, 162 (H 266).  
 — bicycloheptancarbonsäure (E I 15).  
 — cyclohexendicarbonsäure (H 463; E I 231).  
 — cyclopentenoncarbonsäure 672.  
 — phenylphthalid (H 768).  
 — phenylpropionsäureanhydrid (H 278;  
 E I 119).  
 — phenylpropionsäurechlorid (E I 119).  
 — triphenyllessigsäure (H 370).  
 — zimtsäure 191.  
 Acetoxymethyl-acetylchlorid 225.  
 — butencarbonsäure 236, 237.  
 — butencarbonsäuremethylester 236, 237.  
 — cyanbutyrophenon 717.  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 263).  
 — essigsäure 224 (H 344).  
 — essigsäureäthylester (H 345).  
 — essigsäuremethylester 225 (H 345).  
 — propionsäureäthylester (H 348).  
 — vinyllessigsäure (H 362).  
 Acetoxyfluoren-carbonsäure 231.  
 — carbonsäureäthylester (H 354).  
 — carbonsäurecarboxyfluorenylester 232.  
 — carbonsäurefluorenylester 232.  
 — carbonsäuremethylester (H 354).  
 Acetoxy-formylbenzoesäuremethylester 676.  
 — hexahydrotoluonitril (H 8).  
 — hydrindencarbonsäure (H 313).  
 — hydroxylaminocarboxyphenyllessigsäure  
 605.  
 — hydrozimtsäureamid 144.  
 — hydrozimtsäurenitril 144.  
 — isophthalsäuremethylester (E I 256);  
 Anhydrid (E I 256).  
 — isopropylbenzoesäure 166.  
 Acetoxymethyl-allylbenzoesäure (E I 141).  
 — allylcyclopentanocarbonsäureäthylester  
 673.  
 — benzamid 133, 136, 140.  
 — benzoesäure 132, 134, 138, 141 (H 228,  
 234, 238; E I 96, 99, 100); s. a. Acetyl-  
 kresotinsäure.  
 — benzoesäurebromäthylester (E I 99).  
 — benzoesäurejodäthylester 135.  
 — benzoesäurephenylester 139.  
 — benzonitril 129 (H 226, 231, 240).  
 — benzoylchlorid (H 230, 236; E I 97, 100).

**Acetoxymethyl-benzoyloxymethylbenzoesäure** 135.

- cyclopentancarbonsäureäthylester (H 7; E I 5).
  - cyclopentanancarbonsäureäthylester 670.
  - cyclopentenancarbonsäureäthylester 671.
  - cyclopentenonessigsäure vgl. 672.
  - dichloracetoxylvinylbenzoesäure 301.
  - dichloräthylbenzoesäure 167.
  - dicyanstilben (H 532).
  - geranylcylopentanancarbonsäureäthylester 674.
  - hemimellitsäure (H 582).
  - hemimellitsäuredimethylester (H 582).
  - hemimellitsäuretrimethylester (H 583).
  - isopropylbenzoesäure vgl. 171.
  - naphthoesäure 219.
  - phenylbuttersäure 169.
  - phthalsäure 357.
  - propylcylopentanancarbonsäureäthylester 671.
  - tetrachloräthylbenzoesäure 168.
  - trichloracetoxyläthylbenzoesäure 289.
  - triphenylcarbinolcarbonsäure 323.
  - triphenylmethandicarbonsäure 376.
  - zimtsäuremethylester 189.
- Acetoxynaphthoesäure** 205, 206, 208, 209, 210, 212, 216, 217, 218 (H 332, 335; E I 145, 147).

**Acetoxynaphthoesäure-acetylamid** 214.

- äthylester (H 335).
- amid 206, 214 (H 336).
- chlorid 205, 206 (H 336).
- methylester (H 335).
- nitril 206, 214.
- phenylester (H 336).

**Acetoxynaphthoyl-benzoesäure** (H 979, 980).

- cyanessigsäureäthylester (H 1032).
- malonsäureäthylesternitril (H 1032).

**Acetoxynaphthylphthalid** 546.

- nitrophenylzimtsäure (E I 160).
- oximinodiphenylbuttersäuremethylester 709.
- oximinophenylchlorphenylbuttersäuremethylester 710.
- oxodiphenyldicyanbutylen (H 1036).
- oxomethylacetessigsäureäthylester (H 986).
- oxophenylchlorphenylbuttersäuremethylester 710.
- oxophenylpropionsäurenitril (H 956).
- phenacetylmalonsäureäthylesternitril (H 1022).
- phenanthrencarbonsäure (H 365).
- phenanthroxylacetessigsäureäthylester (E I 497).
- phenanthroxylmalonsäurediäthylester (E I 511).

**Acetoxylphenyl-acetylbenzoylcyclopropan-carbonsäureäthylester** (E I 497).

- benzoylpropionhydroxamsäuremethylester 710.
- brenztraubensäurenitril (H 956).
- crotonsäure (E I 137).

**Acetoxylphenyl-cyanacetessigsäureäthylester** (H 1022).

- cyanphenylacrylsäurenitril (H 532).

**Acetoxylphenyllessigsäure** 120 (H 195, 202; E I 85, 87).

- Acetoxylphenyllessigsäure- s. a. Acetylmandelsäure-.

**Acetoxylphenyllessigsäure-nitril** 124 (H 207; E I 91).

- chlorid (H 203; E I 89).
- methylester 116, 121 (H 195).

**Acetoxylphenyl-glyoxylsäure** (H 949).

- glyoxylsäureamid (H 950).

- glyoxylsäuremethylester (H 950).

- glyoxylsäurenitril (H 950).

- indandionylcarbäthoxypropionsäure-äthylester 768.

- indandionylisobernsteinsäurediäthylester 768.

- phthalid (H 749).

- pivalinsäure (H 278; E I 119).

- pivalinsäureanhydrid (H 278; E I 119).

- pivalinsäurechlorid (E I 119).

- propionsäure (H 250, 261; E I 109, 112).

- propionsäureäthylester 154.

- propionsäureamid (E I 107).

- propionsäurenitril (E I 107).

- thioessigsäureamid 127 (E I 94).

- zimtsäure (H 357, 358).

- zimtsäuremethylester (H 358).

- zimtsäurenitril (H 358, 359).

**Acetoxylpropionylbenzoesäure** (E I 31).

- propionylloxymethylbenzoesäure (E I 99).

- propionylsalicylsäure (E I 31).

- propylbenzoesäure (E I 118).

- stilbencarbonsäure (H 357, 358).

- stilbencarbonsäuremethylester (H 358).

- stilbencarbonsäurenitril (H 358, 359).

- terephthalsäuredimethylester (H 506).

- tetrahydrocarvonylacetessigsäureäthylester (H 986).

- tetralincarbonsäure 191, 192.

- tetralylphthalid 543.

- tetramethylcyclopentylpropionsäureäthylester 14.

- tetraphenylmethancarbonsäure 246.

- tolylphthalid (H 759).

- tolylsulfonzimtsäurenitril 298.

**Acetoxyltrimethyl-cyclohexancarbonsäure** 12 (H 20, 21).

- cyclohexancarbonsäureäthylester (H 20).

- cyclohexancarbonsäureanhydrid 12.

- cyclohexancarbonsäurechlorid (H 22).

- cyclohexancarbonsäure 18.

- cyclohexenancarbonsäure 672.

- cyclopentandicarbonsäure 329.

- tetrahydrobenzoesäure 18.

**Acetoxyl-triphenylmethancarbonsäure** 244.

- zimtsäure 190 (H 290, 295, 298; E I 135); s. a. Acetylcumarsäure, Acetylcumarinsäure.

- zimtsäureäthylester 185 (H 302).

**Acetyl-acetonbenzalacetessigester** (H 875).

- acetoxylbenzamid (E I 45).

- äthylbenzoesäure 491 (vgl. H 712).

- Acetyl-allylsalicylsäure (E I 139).  
-- anisamidoxim (H 172).  
-- barbatinsäure (H 431).  
-- benzilsäure 224 (H 344).  
-- benzilsäureäthylester (H 345).  
-- benzilsäurechlorid 225.  
-- benzilsäuremethylester 225 (H 345).  
Acetylbenzoesäure 479, 480 (H 690, 694;  
E I 330).  
Acetylbenzoesäure- s. a. Acetophenoncarbon-  
säure-.  
Acetylbenzoesäure-äthylester (H 692, 695).  
-- methylester (H 694, 695).  
-- nitril (H 694, 695).  
Acetylbenzoyl-äthylbenzoesäure (H 834).  
-- essigsäureäthylester 570 (H 817; E I 396).  
-- gallussäure (E I 241).  
-- gentisinsäure (E I 181).  
-- isobuttersäure 572.  
-- isobuttersäureäthylester (H 822).  
-- kaffeesäure 295.  
-- mesaconsäurediäthylester (H 906).  
-- oxybenzamid (H 94).  
-- propionsäure (H 820).  
-- propionsäureäthylester (H 819, 820, 821).  
-- propionsäuremethylester 189, 572.  
-- propylendicarbonsäurediäthylester (H 906).  
-- protocatechusäure (E I 188).  
-- protocatechusäuremethylester (E I 189).  
-- resoreylsäure 252 (E I 177).  
-- salicylamid (H 94).  
Acetyl-benzylbrenztraubensäure (E I 137).  
-- benzylcyanid 485 (H 699, 705, 706;  
E I 332).  
-- brenzchinovasäure 198.  
Acetylbrom-isovalerylsalicylamid 59.  
-- nitrocumarsäure 177.  
-- oxymethylbenzoylhydrazin 130.  
-- salicylsäure 64 (H 108).  
-- salicylsäurenitril (H 107, 109).  
-- vanillinsäure (H 401).  
-- vanillinsäurenitril 265 (E I 192).  
Acetyl-butyriläthylbenzoesäure 573.  
-- butyriläthylbenzoesäureäthylester 573.  
-- camphenilsäureäthylester (H 33).  
-- campheroxalsäure (H 948).  
-- camphocarbonsäureisoamylester (H 38;  
E I 19).  
-- camphocarbonsäuremethylester (H 37;  
E I 19).  
-- campholsäure, Derivate (H 629).  
Acetylcarbäthoxy-äthylidenacetylcyclo-  
hexendioncarbonäureäthylester 662.  
-- äthylidenacetylcyclohexendioncarbon-  
säuremethylester 661.  
-- äthylidenbenzoylcyclohexendioncarbon-  
säureäthylester 663.  
-- vinylacetylcyclohexendioncarbonäure-  
äthylester 662.  
-- vinylacetylcyclohexendioncarbonäure-  
methylester 661.  
-- vinylbenzoylcyclohexendioncarbonäure-  
äthylester 663.  
Acetylcarbaminyl-mandelsäure (E I 88).  
-- oxyphenyllessigsäure (E I 88).  
Acetylcarbomethoxyäthylidenacetylcyclo-  
hexendioncarbonäure-äthylester 661.  
-- methylester 661.  
Acetylcarbomethoxyvinylacetylcyclohexen-  
dioncarbonäure-äthylester 661.  
-- methylester 661.  
Acetylchinovasäure 366.  
Acetylchinovasäurebisessigsäureanhydrid 367.  
Acetylchlor-cumarsäure (E I 131).  
-- mandelsäure 125.  
-- oxymethylbenzoylhydrazin 130.  
-- salicylsäure 62 (H 103).  
-- salicylsäurechlorid (H 103).  
-- salicylsäurenitril (H 104).  
Acetyl-cinnamoylessigsäureäthylester 576  
(H 825).  
-- coccinsäure 357.  
-- cochenillesäure (H 582).  
-- cochenillesäuredimethylester (H 582).  
-- cochenillesäuretrimethylester (H 583).  
-- cumarinsäure (E I 126).  
-- cumarsäure 180 (H 290, 295, 298; E I 123).  
-- cumarsäureamid 175 (E I 130).  
-- cumarsäurechlorid 174, 182.  
-- cumarsäurenitril 175 (E I 131).  
Acetylcyclo-butantricarbonsäuretriäthyl-  
ester 653.  
-- hexancarbonäureäthylester (H 612, 613).  
-- hexancarbonäureäthylestersemicarbazon  
(H 613).  
-- hexandiondicarbonäure (H 925).  
-- hexanessigsäure 428.  
-- hexylessigsäure 428.  
-- hexylessigsäureäthylester 428.  
-- hexylessigsäuresemicarbazon 428.  
-- pentancarbonäure 424 (H 610).  
-- pentanessigsäure 425.  
-- pentantricarbonsäuretriäthylester 653.  
-- pentylessigsäure 425; Derivate 425, 426.  
-- propancarbonäure 420 (H 600).  
Acetylcyclopropancarbonäure-äthylester 419  
(H 600; E I 291).  
-- äthylestercyanhydrin 326.  
-- äthylesteroxim 420.  
-- äthylestersemicarbazon 420.  
-- äthylesterthiosemicarbazon 420.  
-- amid 420.  
-- oxim (H 600).  
-- semicarbazon 420.  
Acetyl-dibenzoylessigsäureäthylester 625  
(H 889).  
-- dibenzylglykolsäure (H 350).  
-- dibromcumarsäure 176.  
-- dibromsalicylsäure (H 110).  
-- dibromtropasäureäthylester (H 690).  
-- dibromvanillinsäurenitril 265, 266.  
-- dichlorosalicylsäuremethylester (H 105).  
-- dichlorosalicylsäurenitril (H 107).  
-- dicyanbenzoylessigester (H 904).  
-- dihydroisophononcyanhydrin (H 22).  
-- diiodsalicylsäure 66.  
-- dimethylbenzilsäure (H 352).  
-- dinitroisovanillinsäure (H 403).  
-- dinitrosalicylsäurenitrophenylester (H 124).  
-- dinitrosalicylsäurephenylester (H 124).

- Acetyl-dioxybenzoyloxybenzoesäure 99 (H 163; E I 76).
- dioxybenzoyloxybenzoesäureäthylester 99.
- everninsäure (E I 201).
- everninsäuremethylester 273.
- ferulasäure (H 437).
- ferulasäuremethylester 295.
- feruloylchlorid 296.
- feruloylferulasäure 296.
- feruloylferulasäuremethylester 296.
- flavogallol (E I 238).
- flavogallonsäureäthylester (E I 238).
- flavogallonsäuremethylester (E I 238).
- fluorencarbonsäureäthylester (E I 372).
- gallussäure 341 (E I 240).
- gentiansäure (E I 181).
- githagonolsäure 364.
- glycyrrhetinsäure 699, 700.
- glycyrrhetinsäuremethylester 700.
- glykolylsalicylsäure 43 (E I 31).
- gypsoenin 698.
- gypsoeninsäure 364.
- gypsoeninsäure dimethylester 364.
- gypsoeninsemicarbazon 698.
- hederagenin 307.
- hesperetinsäure 295 (H 437).
- hesperetinsäuremethylester 295.
- hexahydromandelsäuremethylester 6.
- homovanillinsäure 269 (H 409; E I 198).
- hydrindencarbonsäureäthylester (H 737).
- hydrozimtsäure 489, 491 (H 710).
- hydrozimtsäure, Derivate 491.
- indandioncarbonsäureäthylester (E I 421).
- iridinsäure (H 492).
- isoferulasäure 295 (H 437).
- isoferulasäuremethylester 295.
- isophenanthroxylencetessigsäureäthylester (H 982).
- isopropylsalicylsäure 166.
- isovanillinsäure (H 395).
- isovanillinsäuremethylester (E I 189).
- jodsalicylsäure 64, 65 (E I 49).
- jodsalicylsäurenitril (H 113).
- kaffeesäure 295.
- Acetylkresotinsäure 132, 134, 138 (H 228, 234; E I 96, 99, 100).
- Acetylkresotinsäure- s. a. Acetoxymethylbenzoesäure-.
- Acetylkresotinsäure-amid 133, 136, 140.
- chlorid (H 230, 236; E I 97, 100).
- nitril (H 231).
- Acetyl-kresotylkresotinsäure 135.
- lactylsalicylsäure (E I 31).
- malolsäure 203.
- malolsäureanhydrid 204.
- Acetylmandelsäure 120 (H 195, 202; E I 85, 87).
- Acetylmandelsäure-äthylester 116 (H 203).
- amid (H 205).
- amidoximacetat (H 209).
- amidoximbenzoesäure (H 209).
- chlorid (H 203; E I 89).
- methylester (H 193, 197, 203).
- methylester 116, 121 (H 195).
- nitril 124 (H 207; E I 91).
- thioamid 127 (E I 94).
- Acetyl-mellilotsäureamid 144.
- mellilotsäurenitril 144.
- metasantonsäure (H 812).
- methoxymandelsäure 271.
- methylmalol 204.
- methylprunol 204.
- methyluronon 204.
- naphthalinoxalylsäure 580.
- naphthalinoxalylsäuremethylester 580.
- naphthoylessigsäureäthylester (H 830).
- naphthylglyoxylsäure 580.
- naphthylglyoxylsäuremethylester 580.
- Acetylnitro-äthoxymandelsäure 271.
- cumarsäure 177.
- homovanillinsäure 269, 270.
- isovanillinsäure (H 402).
- mandelsäureamid (E I 92).
- mandelsäurenitril (H 212).
- oxyäthylbenzoylhydrazin 160.
- salicylsäurenitril (E I 51).
- salicylsäurephenylester (H 116, 119).
- salol (H 119).
- syringasäure 348.
- syringasäuremethylester 348.
- thiomandelsäureamid (E I 94).
- vanillinsäure (H 401).
- vanillinsäurenitril (H 402; E I 194).
- Acetyloleanolsäure 201.
- Acetyloleanolsäure-anhydrid 202.
- methylester 202.
- Acetyloximino- s. Acetoximino-.
- Acetyloxy- s. a. Acetoxy-, Oxyacetyl-.
- Acetyloxy-benzoylessigsäure, Methyläther-äthylester (H 1004).
- benzoyloxybenzamid 60, 82, 101.
- benzoyloxybenzoesäure 54, 82, 99 (H 162; E I 41, 75).
- benzoyloxybenzoylchlorid 56, 82, 100.
- methylbenzoylhydrazin 129.
- Acetylphenacylhydrozimtsäureäthylester (H 834).
- Acetylphenyl-brenztraubensäure (E I 135).
- essigsäurenitril (H 705, 706).
- milchsäureäthylester 154.
- milchsäuremethylester 153.
- propionsäure und Derivate 491.
- Acetyl-podocarpinsäure (H 327).
- protocatechusäure 262 (H 395; E I 188).
- prunol 203.
- pseudothebaolcarbonsäure (H 531).
- pseudothebaolcarbonsäureanhydrid (H 531).
- pyrogallolcarbonsäure 332.
- resorcylsäure 252, 726 (H 1000; E I 177).
- rhizonsäure (H 431).
- Acetylsalicyl-acetonoxim 60.
- chlorid 55 (H 86; E I 43).
- cyanid (H 950).
- salicylsäure 54 (E I 41).
- salicylsäureäthylester 55.
- salicylsäureamid 60.
- salicylsäurechlorid 56.
- salicylsäuremethylester 54.
- Acetylsalicylamid 57, 58 (H 91, 93; E I 44).
- Acetylsalicylsäure 41, 680 (H 67, 957; E I 28, 464).

- Acetylsalicylsäure-acetoxypheanthrylester (E I 39).  
— äthylester 48 (H 75; E I 34, 464).  
— amid 58 (H 93).  
— anhydrid (H 85; E I 42).  
— azid 61.  
— benzylester 52.  
— bromäthylester (E I 35).  
— chloracetaminoäthylester (E I 43).  
— chloräthylester 48.  
— chlorid 55 (H 86; E I 43).  
— dichlorbutylester (E I 36).  
— dijudisopropylester 49.  
— essigsäure (E I 464).  
— isoamylester (E I 36).  
— jodäthylester 48.  
— menthylester 50 (E I 37).  
— methylester 47 (H 73; E I 33).  
— naphthylester (H 80, 81).  
— nitril 60 (H 97).  
— nitrobenzylester (E I 38).  
— nitrophenoxyäthylester (H 81).  
— peroxyd 55.  
— phenylester 51 (H 79).  
— propylester (E I 35).  
— tribrombutylester (E I 36).  
— trichlorbutylester (E I 36).  
— trichlorisopropylester (E I 36).  
Acetyl-salol 51 (H 79).  
— santonsäure (H 811).  
— sinapinsäure 354 (H 509; E I 257).  
— sinapinsäurechlorid 354.  
— styrolcarbonsäure 504 (E I 347).  
— syringasäure 341 (H 482).  
— syringasäuremethylester 343 (E I 243).  
— syringoylaceteessigsäureäthylester 764.  
— syringoylchlorid 345.  
— tetrasalicylsäure (E I 42).  
— thiomandelsäureamid 127 (E I 94).  
— thiosalicylsäure (E I 56).  
— trioxybenzoyloxybenzoesäureäthylester 99.  
— tropasäure (H 261).  
— ursolsäure 203.  
— ursolsäureanhydrid 204.  
— ursolsäuremethylester 204.  
— vanillinsäure (H 395; E I 188).  
— vanillinsäureamid 264.  
— vanillinsäurenitril (H 398; E I 192).  
— vanilloylchlorid 264.  
— vinylbenzoesäure 504 (E I 347).  
acido artemisiaco 220.  
acido artemisinico 732.  
Acidum gallicum s. Gallussäure.  
Acidum salicylicum s. Salicylsäure.  
Acinitro- s. Isonitro-.  
Äsculetinsäure, Derivate (H 507; E I 257).  
Äthoxyl-aminophenylacrylsäurenitril 469 (E I 322).  
— benzoacetodinitril 469, 637 (E I 322).  
— iminophenylpropionsäurenitril 469 (E I 322).  
— iminotolylpropionsäurenitril (E I 335).  
— indencarbonsäure 614.  
— indencarbonsäureäthylester 615.  
— toluacetodinitril 637.  
Äthoxy-acetoxymethylacrylsäureäthylester (H 778).  
— acetoxymethylacrylsäure (E I 31).  
— acetylsalicylsäure (E I 31).  
— äthylphenylacrylsäure (H 313).  
— benzalmalonsäureäthylesternitril (H 522).  
— benzamid 58, 101 (H 93, 141, 167).  
— benzamidin (H 98, 169).  
— benzamidoximäthyläther (H 100, 142, 172).  
— benzhydroxamsäure (H 96).  
Äthoxybenzhydroxybenzhydroxyacrylsäure-äthylester (H 778).  
— nitril (H 778).  
Äthoxybenzoesäure 40, 92 (H 64, 138, 156; E I 64, 70).  
Äthoxybenzoesäure-äthylester 96 (H 74, 139, 159).  
— anhydrid 100.  
— menthylester (E I 37, 65, 72).  
— methoxymethylphenylester (H 161).  
— methoxyphenylester (H 161).  
— methylester (H 72; E I 32).  
— phenylester (H 161).  
Äthoxy-benzonitril 101 (H 97, 168).  
— benzophenoncarbonsäure 702 (H 970, 971).  
— benzoylacetonitril (E I 462).  
Äthoxybenzoylacrylsäure 690 (H 965).  
Äthoxybenzoylacrylsäure-äthylester 692, 693.  
— äthylestersemicarbazon 692.  
— methylester 690.  
— methylestersemicarbazon 691.  
— semicarbazon 690.  
Äthoxybenzoyl-benzoesäure 702 (H 970, 971).  
— benzoesäureäthylester (H 972).  
— chlorid (E I 66, 77).  
— cyanid (E I 460).  
— essigsäurenitril (E I 462).  
— propionsäure (H 959).  
— propionsäureäthylester 681.  
— propionsäuremethylester 681.  
Äthoxy-benzylacetessigsäureäthylester (E I 466).  
— benzylcyanid (H 191; E I 82).  
— bromdimethoxybenzoylacrylsäure 751.  
— bromdimethoxybenzoylacrylsäureäthylester 751.  
— bromdimethoxybenzoylpropionsäure 749.  
— bromdimethoxybenzoylpropionsäureäthylester 750.  
— campholytsäure (H 31).  
— carboxymandelsäure 387.  
— carboxymethylmercaptobenzoesäure 256 (E I 180).  
— carboxyphenylthioglykolsäure 256 (E I 180, 185).  
— caronsäure (H 458).  
— caronsäurediäthylester (H 458).  
— cinnamylmalonsäurediäthylester (H 524).  
Äthoxycyan-cyclohexen 16.  
— inden (H 324).  
— naphthalin 208.  
— phenylamylencarbonsäurenitril (H 524).  
— phenylbutylencarbonsäurenitril (H 524).  
— phenylcrotonsäurenitril (H 523).

- Äthoxycyan-phenylthioglykolsäure (E I 187).  
 — xylol 161 (E I 115).  
 — zimtsäureäthylester (H 522).  
 Äthoxy-cyclobutanocarbonsäure (H 3).  
 — cyclohexylessigsäure 5.  
 — cyclohexylessigsäureäthylester 5.  
 — cyclohexyimalonsäurediäthylester (H 460).  
 — cyclopentandionocarbonsäureäthylester (E I 483).  
 — cyclopentandiondicarbonsäurediäthylester 762.  
 — desoxybenzoincarbonsäure (H 972, 973).  
 — desoxybenzoincarbonsäureamid (H 972).  
 — desoxybenzoincarbonsäureoxim (H 973).  
 — dibenzylacetessigsäureäthylester (E I 475).  
 — dibenzylcarbonsäure (H 347).  
 — dichlorvinylmercaptobenzoesäure (H 383).  
 — dichlorvinylthiosalicylsäure (H 383).  
 — dicyanstilben (H 532).  
 Äthoxydimethyl-äthylcyclopentanondicarbonsäuredimethylester (E I 500).  
 — benzamid (H 141).  
 — benzoessäure 162 (H 265).  
 — benzoessäureäthylester (H 265).  
 — cyanäthylidencyclohexen (E I 18).  
 Äthoxydimethylcyclohexenyliden-acetonitril (E I 18).  
 — cyanessigsäure (E I 253).  
 — cyanessigsäureäthylester (E I 254).  
 — propionsäurenitril (E I 18).  
 Äthoxydimethylphenyl-glyoxylsäure 684.  
 — glyoxylsäuremethylester 684.  
 Äthoxydiphenyläther-dicarbonsäure 262.  
 — diphenylätherdicarbonsäuredimethylester 263.  
 — diphenylessigsäure (E I 152).  
 — fluorencarbonsäure (E I 159).  
 — fluorencarbonsäuremethylester (E I 159).  
 — hexahydrotoluylsäure (H 8).  
 — hydratropasäure (H 259).  
 — indencarbonsäurenitril (H 324).  
 — isopropylbenzoessäure (H 273).  
 — mellilotsäure (E I 206).  
 Äthoxymethyl-äthylcyclopropandicarbonsäure 327.  
 — allylcyclopentanoncarbonsäureäthylester 673.  
 — benzamid (H 141, 226, 230, 240).  
 — benzoessäure 129, 133 (H 225, 234, 239; E I 97, 104).  
 — benzoessäureäthylester 129, 135 (E I 98, 104).  
 — benzoessäurebenzylester 141.  
 — benzoessäurecarbäthoxybenzylester 141.  
 — benzoessäurediäthylaminoäthylester 141.  
 — benzonitril 129, 137, 142 (H 218).  
 — benzoylchlorid 142.  
 — benzyleyanid 161 (E I 115).  
 — cyanphenylamylencarbonsäurenitril (H 525).  
 — cyanphenylbutylencarbonsäurenitril (H 525).  
 — cyclopentanoncarbonsäureäthylester 670.  
 — cyclopropandicarbonsäure 325.  
 Äthoxymethylbenzoylessigsäureäthylester 693.
- Äthoxy-methylenaphthyllessigsäureäthylester 223.  
 — methylenphenylessigsäureäthylester 187.  
 — methylhemimellitsäureäthylester (H 583).  
 — methylmercaptobenzoesäure (H 387).  
 Äthoxymethylphenyl-essigsäure 160.  
 — essigsäureäthylester 160.  
 — essigsäurenitril 161 (E I 115).  
 — glyoxylsäure 680 (H 957, 958).  
 — glyoxylsäuremethylester 680.  
 Äthoxymethyl-salicylsäure (H 421).  
 — thiobenzamid (H 219).  
 — trimesinsäure (H 583).  
 — trimesinsäureäthylester (H 583).  
 — trimesinsäuretriäthylester (H 584).  
 — zimtsäure 187.  
 — zimtsäureäthylester 188.  
 — zimtsäureamid 188.  
 — zimtsäuremethylester 188.  
 Äthoxy-naphthaldehydcyanhydrin (E I 216).  
 — naphthochinonphenylcyanmethid (H 978).  
 — naphthochinonylvinylglyoxylsäureäthylester (E I 506).  
 Äthoxynaphthoesäure 205, 207, 212 (H 328, 330, 335; E I 145).  
 Äthoxynaphthoesäure-äthylester (H 335).  
 — amid 205, 207, 211 (H 330, 336, 337).  
 — diäthylaminoäthylester 213.  
 — diäthylaminopropylester 213.  
 — dibutylaminopropylester 213.  
 — nitril 208.  
 Äthoxynaphthoyle-benzoessäure 713, 714 (E I 479).  
 — benzoessäureäthylester 714.  
 — propionsäure (E I 470).  
 Äthoxynaphthyl-acrylsäureäthylester 223.  
 — cyanacrylsäureäthylester (H 527).  
 — glykolsäurenitril (E I 216).  
 — glyoxylsäure 701 (H 969; E I 469).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 969).  
 — methylenmalonsäureäthylesternitril (H 527).  
 Äthoxy-oxodimethyläthylcyclopentanondicarbonsäure (H 1015).  
 — oxyphenylpropionsäure (E I 206).  
 — phenacylbenzoessäure (H 973).  
 — phenacylglykolsäureureid (H 1002).  
 — phenacylisohydantoinensäure (H 1002).  
 — phenacyltartronsäureureid (H 1039).  
 — phenacyltartronsäure (H 1039).  
 — phenanthrencarbonsäure (H 365).  
 Äthoxyphenyläthylidenmalonsäure-äthylester-nitril 363 (H 523).  
 — methylesternitril 363 (H 523).  
 Äthoxyphenyl-äthylidenpropionsäure (H 314).  
 — butylencarbonsäure (H 313, 314).  
 — cyanbenzylsulfon (E I 105).  
 — cyanacronsäureäthylester 363 (H 523).  
 — cyanacronsäuremethylester 363 (H 523).  
 — cyanphenylacrylsäurenitril (H 532).  
 — cyclopropandicarbonsäure 363.  
 — cyclopropandicarbonsäurediäthylester 363.  
 — cyclopropandicarbonsäuredimethylester 363.

- Äthoxyphenyllessigsäure 120 (H 188, 190, 195, 201; E I 82, 87).  
 Äthoxyphenyllessigsäure-äthylester (H 196, 202; E I 88).  
 — amid (H 191; E I 89).  
 — methylester (E I 88).  
 — nitril (H 191; E I 82, 91).  
 Äthoxyphenyl-glyoxylsäure (E I 459).  
 — glyoxylsäurenitril (E I 460).  
 — maleinsäure (H 519).  
 — oxynaphthyllessigsäure (H 453).  
 — propionsäure (H 324).  
 — propionsäure (H 242, 246, 259, 260; E I 106, 109).  
 — propionsäuremethylester (E I 109).  
 — sulfondibenzyllessigsäurenitril (H 351).  
 — tartronsäuredimethylester (H 558).  
 — zimtsäurenitril (H 357).  
 Äthoxy-phthalsäuremethyramid (H 1019).  
 — phthalsäure (H 500).  
 — phthalsäuredimethylester (H 500).  
 — propylbenzonitril 166.  
 — salicylsäure (H 379, 386).  
 — salicylsäureäthylester (H 381).  
 — stilbencarbonsäure (H 359).  
 — stilbencarbonsäurenitril (H 357).  
 — styrylbenzoesäure (H 359).  
 — terephthalsäure (H 506).  
 — tetrahydrobenzoesäure (H 29).  
 — tetrahydrobenzonitril 16.  
 — tetrahydro-naphthalin 166.  
 — thiobenzamid (H 187).  
 — tolylessigsäureäthylester (E I 116).  
 — tolylessigsäureamid (E I 116).  
 — trichloroxyäthylbenzoesäure 284.  
 — trimethylcyclohexadiencarbonsäure-äthylester (H 37; E I 18).  
 — trimethylcyclopentencarbonsäure (H 31).  
 — triphenyllessigsäure (H 367).  
 — triphenyllessigsäureäthylester (H 368).  
 Äthoxyzimtsäure-äthylester 180, 185 (H 291, 293, 301; E I 133).  
 — amid 182 (E I 124, 126).  
 — methylester 180 (H 301; E I 123, 126).  
 — nitril (H 303).  
 Äthylacetylbenzoylpropionsäureäthylester (H 822).  
 Äthyläther-atrolactinsäure (H 260).  
 — benzilsäure (E I 152).  
 — bromcumarsäure 176 (H 293).  
 — brompodocarpinsäure (H 327).  
 — bromsalicylsäure (H 108).  
 — bromsalicylsäuremethylester (H 109).  
 — chinäsäureäthylester (H 538).  
 — chlorcumarsäure (H 293).  
 — chlordinitrosalicylsäurenitril (H 124).  
 — chlornitrosalicylsäurenitril (H 121).  
 — chlorsalicylsäure (H 103).  
 — chlorsalicylsäureäthylester (H 103).  
 — cochenillesäureäthylester (H 583).  
 — cumarinsäure (H 292; E I 125).  
 — cumarinsäureäthylester (H 293).  
 — cumarinsäureamid (E I 126).  
 Äthyläther-cumarinsäuremethylester (E I 126).  
 — cumarsäure (H 290, 295; E I 122).  
 — cumarsäureäthylester (H 291).  
 — cumarsäureamid (E I 124).  
 — cumarsäuremethylester (E I 123).  
 — deamotropo-antonigsäure (H 322).  
 — dibromhydrocumarsäure (H 243).  
 — dibromhydrocumarsäureäthyl-ester (H 243).  
 — dibromsalicylsäure (H 110).  
 — dibromsalicylsäuremethylester (H 110).  
 — dichlorhydrocumarsäure (H 242).  
 — dinitrosalicylsäure 69 (H 122; E I 53).  
 — dinitrosalicylsäureäthylester (H 123).  
 — dinitrosalicylsäuremethylester (H 123).  
 — dinitrosalicylsäurenitril (H 124; E I 53).  
 — gentiansäure (H 386).  
 — hydrocumarsäure (H 242, 246).  
 — kresotinsäure (H 234).  
 — kresotinsäureamid (H 230).  
 Äthyläthermandelsäure 120 (H 195, 201; E I 87).  
 Äthyläthermandelsäure-äthylester (H 196, 202; E I 88).  
 — amid (E I 89).  
 — bornylester (H 203).  
 — menthylester (H 203).  
 — methylester (E I 88).  
 — nitril (E I 91).  
 Äthyläthernitro-cumarinsäure (E I 127).  
 — cumarinsäureäthylester (E I 128).  
 — cumarinsäuremethylester (E I 127).  
 — cumarsäure (E I 127).  
 — cumarsäuremethylester (E I 127).  
 — salicylsäure 68 (H 116, 118).  
 — salicylsäureäthylester (H 116, 118).  
 — salicylsäureamid (H 119).  
 — salicylsäurenitril 68 (H 119, 120; E I 52).  
 Äthyläther-resorcylsäure (H 379).  
 — resorcylsäureäthylester (H 381).  
 — salicylhydroxamsäure (H 98).  
 Äthyläthersalicylsäure (H 64).  
 Äthyläthersalicylsäure-äthylester (H 74).  
 — amid 58 (H 93).  
 — amidin (H 98).  
 — amidoximäthyläther (H 100).  
 — menthylester (E I 37).  
 — methylester (H 72; E I 32).  
 — nitril (H 97).  
 Äthyläther-santonigsäure (H 318, 320, 321).  
 — santonigsäureäthylester (H 319, 320, 321).  
 — syringasäure (E I 240).  
 — syringasäureäthylester (E I 244).  
 — syringasäureamid (E I 250).  
 — syringasäuremethylester (E I 242).  
 — tetrabromhydrocumarsäure (H 244).  
 — tribromhydrocumarsäure (H 244).  
 — vanillinäsäure 262 (H 394; E I 188).  
 Äthylamino-campherylidensigsäure (H 799).  
 — campherylidensigsäureäthylamid (H 801).  
 — cyanzimtsäureäthylester (H 862).  
 — cyanzimtsäuremethylester (H 861).  
 — methylbicyclopententricarbonsäuretri-äthylester 656.



- Äthylaminophenylcyanacrylsäure-äthylester (H 862).  
 — methylester (H 861).  
 Äthyl-anisamidoxim (H 172).  
 — anisat 96 (H 159; E I 72).  
 — anishydroximsäure (H 173).  
 — anishydroximsäureanisat (H 173).  
 — anishydroximsäurebenzoat (H 173).  
 — anishydroximsäurebenzyläther (H 173).  
 — anisoylharnstoff (H 166).  
 — anisoylhydroxylamin (H 171).  
 — anisoylischarnstoff (H 166).  
 — anisoylthioharnstoff (H 166).  
 — benzalacetessigsäureäthylester (H 737).  
 — benzhydroximsäureanisat (H 169).  
 — benzophenoncarbonylsäure (E I 363).  
 Äthylbenzoyl-ameisensäure (H 706).  
 — benzoessäure (E I 363).  
 — bromessigsäureäthylester 489.  
 — buttersäureäthylester 495 (H 721).  
 — chloressigsäureäthylester 489.  
 — essigsäure (H 710).  
 — essigsäureäthylester 488 (H 710; E I 336).  
 — essigsäureäthylesteroxim (E I 336).  
 — essigsäureoxim (H 710; E I 336).  
 — isobornsteinsäure (H 870, 871).  
 — isobornsteinsäure, Derivate (H 871).  
 — lävulinsäureäthylester (H 822).  
 — propionsäure 494 (H 715, 718).  
 Äthyl-benzylacetessigsäureäthylester (H 721).  
 — benzylacetessigsäureamid 495.  
 — benzylbenzoylessigsäureäthylester (H 771).  
 — camphercarbonylsäure (H 651).  
 — camphercarbonylsäureäthylester (H 651; E I 310).  
 — camphercarbonylsäuremethylester (H 651).  
 — campherylidpropionsäure 452.  
 — campherylidpropionsäureäthylester 452.  
 Äthylcampho-carbonylsäure (H 651).  
 — carbonylsäureäthylester (H 651; E I 310).  
 — carbonylsäurenitril (H 38).  
 — formenamincarbonylsäure (H 799).  
 — formenamincarbonylsäureäthylamid (H 801).  
 Äthylcarboxybenzoylmalonsäure (H 929).  
 Äthylcarboxyphenyl-carbonat 94 (H 158; E I 71).  
 — sulfidibromid 87.  
 — sulfon 88.  
 — sulfoxyd 87.  
 Äthyl-cinnamoylessigsäureäthylester (H 737).  
 — cumarinsäure, Derivate (H 314).  
 — cumarsäure (H 314; E I 140).  
 — cumarsäure, Derivate (H 314, 315).  
 Äthylcyan-benzylketon (H 709; E I 336).  
 — campher (H 38).  
 — cyclohexanon 425.  
 — cyclohexanonoxim 425.  
 — cyclohexanonsemicarbazon 425.  
 — cyclopentanon (H 609).  
 Äthyl-cyclohexanoncarbonylsäurenitril 425.  
 — cyclohexanoncarbonylsäure, Derivate (H 633).  
 — cyclopentanoncarbonylsäure (H 610).  
 — cyclopentanoncarbonylsäureäthylester 424.  
 Äthylcyclopentanoncarbonylsäure-äthylester-semicarbazon 424.  
 — nitril (H 609).  
 — nitrilsemicarbazon (H 610).  
 — semicarbazon (H 610).  
 Äthylcyclopentanontricarbonsäuretriäthylester (H 924).  
 — pentantrionoxalylsäure 635.  
 — pentantrionoxalylsäureäthylester 635.  
 Äthylidiphenyl-cyclohexanoncarbonylsäure-äthylester (E I 478).  
 — cyclohexanoncarbonylsäureäthylester (E I 379).  
 — hydracrylsäure (E I 157).  
 — hydracrylsäureäthylester (E I 157).  
 Äthylen- s. a. Äthylenglykol.  
 Äthylencetessigsäure (H 600).  
 Äthylencetessigsäure-äthylester 419 (H 600; E I 291).  
 — äthylesteroxim 420.  
 — äthylestersemicarbazon 420.  
 — äthylesterthiosemicarbazon 420.  
 — amid 420.  
 — oxim (H 600).  
 Äthylen-bisoxycybenzamid (H 167).  
 — bisoxycyphenylacetamid (E I 82).  
 — bissalicylamid (E I 45).  
 — bistriacetylalloat (E I 244).  
 — cyclopentandiondicarbonylsäure (E I 439).  
 — digalloat (E I 244).  
 — disalicylsäure (H 67).  
 — disalicylsäurediäthylester (H 74).  
 Äthylenglykol-anisat (E I 73).  
 — bisaminofornylphenyläther (H 167).  
 — bisanisoyloxyphenyläther 98.  
 — biscarbäthoxyphenyläther (H 74).  
 — biscarbaminylphenyläther (H 167).  
 — biscarboxyphenyläther (H 67).  
 — bismethoxycarboxyphenyläther (H 395).  
 — chloracetatanisat (E I 73).  
 — cyanphenyläther (E I 46, 66, 78).  
 — cyanphenyläthernitrobenzoat (E I 47).  
 — dianisat (E I 73).  
 — digallat 344 (E I 244).  
 — disalicylat 53 (H 81).  
 — nitrophenyläthersalicylat (H 81).  
 — salicylat 53 (H 81; E I 38).  
 Äthylformylphenyllessigsäureäthylester 490.  
 Äthyliden-benzoylbornsteinsäurediäthylester (H 873).  
 — bisacetessigester 744 (H 1014).  
 — glykoläthyläthersalicylat (H 83).  
 — glykolmethyläthersalicylat (H 83).  
 — salicylamid (E I 44).  
 Äthylimino-anisylidenpropionsäure 688.  
 — benzylidenpropionsäure 499.  
 — campherylessigsäure (H 799).  
 — campherylessigsäureäthylamid (H 801).  
 — cyanhydroximsäureäthylester (H 862).  
 — cyanhydroximsäuremethylester (H 861).  
 — phenylcyanpropionsäureäthylester (H 862).  
 — phenylcyanpropionsäuremethylester (H 861).  
 Äthylisovanillinsäure 262.  
 Äthylisovanillinsäureäthylester 263.

- Äthylketencarbonsäureäthylester, dimerer (E I 438).
- Äthylkohlsäure-acetylsalicylsäureanhydrid (E I 40).
- benzoylsalicylsäureanhydrid (E I 40).
  - carbäthoxybenzoesäureanhydrid 90.
  - carbäthoxysalicylsäureanhydrid (H 84; E I 40).
  - cinnamoylsalicylsäureanhydrid (E I 40).
  - isovalerylsalicylsäureanhydrid (E I 40).
- Äthylmalonsäurediäthylesterbenzalacetessigsäureäthylester (H 930).
- Äthylmandelsäure 120 (H 201; E I 87).
- Äthylmercapto-benzamid (H 186).
- benzoessäure 71, 87 (H 126, 185).
  - benzoessäureäthylester 75 (H 131).
  - benzonitril 76.
  - carboxymethylmercaptobenzoessäure (E I 180).
  - carboxyphenylthioglykolsäure (H 180, 185).
  - phenylessigsäure 118, 126.
- Äthylmethoxybenzoyl- s. a. Äthylanisoyl-.
- Äthyl-methoxybenzoylharnstoff (H 166).
- methoxybenzoyliso-harnstoff (H 166).
  - methoxybenzoylthioharnstoff (H 166).
  - methylxanthophansäure 661.
  - nitrophenylbrenztraubensäureäthylester 490.
- Äthylol- s. a. Oxyäthyl-.
- Äthylolcyclopropan-carbonsäure (H 4).
- Äthylon- s. Acetyl-.
- Äthylloxodimethylphenylpropylmalonsäure-dimethylester 612.
- Äthylpentamethylen-bicyclopentanon-carbonsäure (E I 312).
- cyclopentanon-carbonsäure (E I 312).
- Äthyl-phenacetylmalonsäureäthylesternitril (H 871).
- phenacylcyanessigsäure (H 871).
  - phenacylcyanessigsäureäthylester (H 871).
  - phenacylessigsäure (H 715).
  - phenacylmalonsäure (H 870).
- Äthylphenyl-benzoylbutan-carbonsäure (E I 369).
- benzoylbuttersäure (E I 368).
  - benzoylpropionsäureäthylester (H 771).
  - cyanacetessigsäureäthylester (H 871).
  - cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester (H 907).
  - formylessigsäureäthylester 490.
  - glykolsäure 165, 166 (H 269; E I 117).
  - glykolsäurenitril 166.
  - glyoxylsäure (H 706).
- Äthyl-protocatechusäure 283.
- salicylamidin (H 98).
  - salicylbenzamidin (E I 44).
  - salicylamid 58 (H 89, 93).
  - salicylat 47 (H 73; E I 34).
  - salicylsäure 40 (H 64, 263).
  - sulfibenzoessäure 87.
  - sulfonbenzoessäure 88 (H 185).
  - sulfonhydrozimtsäure (H 255).
  - sulfonphenylpropionsäure (H 255).
  - tetralonessigsäure 509.
  - tetralonessigsäuresemicarbazon 509.
- Äthylthio- s. a. Äthylmercapto-.
- Äthyl-thioresorcyylimid 257.
- thiosalicylsäure 71 (H 126).
  - thiosalicylsäureäthylester 75 (H 131).
  - thiosalicylsäurenitril 76.
  - vanillinsäure 262 (H 394; E I 188).
  - veratrumssäure 283.
  - xanthogencarboxyphenylthioglykolsäure (E I 185).
  - xanthogendiphenylessigsäure 226.
  - xanthogenhydrozimtsäure (E I 112).
  - xanthogenphenylpropionsäure (E I 112).
  - xanthophansäure 662.
- Airol 338 (H 477; E I 237).
- Alantolsäure 172 (H 287).
- Alantolsäure, Derivate 172 (H 288).
- Alantsäure 172 (H 287).
- Alsapogenin 696.
- Alsapogeninsäure 513.
- Alsapogenol 305.
- Aldehyd- s. a. Formyl-.
- Aldehydokresotinsäure (E I 464).
- Alexipon (H 75).
- Alizarincarbonsäure (H 1035; E I 510).
- Alloäthoxy-methylzimtsäure 188.
- methylzimtsäureäthylester 188.
  - methylzimtsäureamid 188.
  - methylzimtsäuremethylester 188.
  - zimtsäure 182.
  - zimtsäureamid 183.
- Allo-brommethoxyzimtsäure 183, 184.
- butyloxymethylzimtsäure 188.
  - butyloxymethylzimtsäuremethylester 188.
  - butyloxyzimtsäure 182.
  - butyloxyzimtsäureamid 183.
  - chrysoketon-carbonsäure 548 (H 785; E I 381).
  - desoxybenzoin-carbonsäure 523.
  - kawaiin 511.
- Allomethoxy-cinnamylidenessigsäure 196.
- cinnamylidenessigsäuretetrabromid 168.
  - methylzimtsäure (E I 138).
  - methylzimtsäuremethylester (E I 138).
  - phenoxyzimtsäure (E I 214).
  - phenoxyzimtsäureamid (E I 214).
  - zimtsäure 182 (E I 131).
  - zimtsäureamid 182 (E I 131).
- Allooxymethylzimtsäure, Derivate 188.
- Allooxymethylzimtsäure (E I 129, 131).
- Allophansäurecarbomethoxyphenylester (E I 34).
- Allophanylcyanmethylnapht-hochinon (H 1030)
- Allophenoxyzimtsäure (H 135).
- Allopropyloxy-methylzimtsäure 188.
- methylzimtsäuremethylester 188.
  - zimtsäure 182.
  - zimtsäureamid 183.
- Allyl-acetoxybenzoylacetessigsäureäthylester 736, 737.
- acetylsalicylsäure (E I 139).
  - adipinsäurediäthylester 419.

- Allyl-äther-allylsalicylsäure (E I 139).  
 — allylsalicylsäuremethylester (E I 139).  
 — chlormandelsäureäthylester (E I 92).  
 — chlormandelsäureamid (E I 92).  
 — dichlorsalicylsäure (E I 48).  
 — dichlorsalicylsäuremethylester (E I 48).  
 — mandelsäureäthylester (E I 88).  
 — mandelsäureamid (E I 89).  
 — salicylsäure (H 65; E I 28).  
 — salicylsäureäthylester (E I 34).  
 — salicylsäurementhylester (E I 37).  
 — salicylsäuremethylester 46 (E I 33).  
 Allyl-benzoylessigsäure (H 735).  
 — benzoylessigsäureäthylester 506 (H 735).  
 — benzoylessigsäurementhylester (E I 348).  
 — camphercarbonsäureäthylester (H 653).  
 — camphercarbonsäuremethylester 452 (H 653).  
 — camphercarbonsäurenitril (H 654).  
 — campherylidpropionsäure 497.  
 — campherylidpropionsäureäthylester 497.  
 — camphocarbonsäureäthylester (H 653).  
 — camphocarbonsäuremethylester 452 (H 653).  
 — camphocarbonsäurenitril (H 39, 654).  
 — carbaminythiobenzilsäure (E I 154).  
 — cyancampher (H 39, 654).  
 — cyancyclohexanon 437.  
 — cyancyclohexanonsemicarbazon 437.  
 — cyclohexanoncarbonsäurenitril 437.  
 — cyclopentanocarbonsäureäthylester 436.  
 — indandioncarbonsäureäthylester 579.  
 — methoxybenzoylacetessigsäureäthylester 736.  
 — nitrobenzoylessigsäureäthylester (H 735).  
 Allyloxy-allylbenzoesäure (E I 139, 140).  
 — allylbenzoesäureäthylester (E I 140).  
 — allylbenzoesäuremethylester (E I 139).  
 — benzamid 58.  
 — benzoessäure 93 (H 65, 138, 156; E I 28, 70).  
 — benzoessäureäthylester (H 160; E I 34, 72).  
 — benzoessäurediäthylaminoäthylester 100.  
 — benzoessäurementhylester (E I 37, 73).  
 — benzoessäuremethylester 46 (H 72; E I 33, 71).  
 — diallylbenzoesäure (E I 143).  
 — diallylbenzoesäureäthylester (E I 144).  
 — diallylbenzoesäuremethylester (E I 143).  
 — methylbenzoesäure (E I 96).  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 97).  
 — methylcyclopentadienoldicarbonssäure-diäthylester 633.  
 — methylcyclopentanocarbonsäureäthylester 670.  
 — methylcyclopentenocarbonsäureäthylester 671.  
 — phenylessigsäureäthylester (E I 88).  
 — phenylessigsäureamid (E I 89).  
 — zimtsäuremethylester 180.  
 Allyl-salicylamid 58 (H 89).  
 — salicylamidessigsäure 59.  
 — salicylsäure 189 (E I 139); s. a. Allyl-äther-salicylsäure.  
 — salicylsäureäthylester (E I 139).  
 — salicylsäureamid (E I 140).  
 Allyl-salicylsäuremethylester 46 (E I 33, 139).  
 — thiocarbamidsäurecarboxybenzhydrylester (E I 154).  
 — triacetylgalloylacetessigsäureäthylester 765.  
 — trimethylgalloylacetessigsäureäthylester 765.  
 Alorcinsäure (H 266).  
 Alorcinsäure-acetat (H 267).  
 — anhydrid (H 267).  
 Alphol 52 (H 80).  
 Aluminium-ammoniumsalicylat (H 60).  
 — kaliumsalicylat (H 60).  
 — salicylat, basisches 34.  
 Aluminon 775.  
 Amarsäure (E I 171).  
 Amino-äthylaminocampherylglykolsäure (H 798).  
 — äthylencyclopentenondicarbonssäure-äthylester (H 901).  
 — äthylidendisalicylsäure 30.  
 — äthylphenylcyanocrotonsäureäthylester (H 871).  
 — benzoylcrotonsäurenitril (H 818).  
 — benzoylglyoxim 566.  
 — benzoylzimtsäurenitril (H 831).  
 — campherylglykolsäureäthylester (H 800).  
 — campherylidenessigsäure (H 798).  
 — campherylidenessigsäureamid (H 800).  
 — chloracetylzimtsäurenitril 571.  
 — chlorphenylacrylsäurenitril (E I 323, 324).  
 — cinnamoylcrotonsäurenitril 576.  
 — cinnamoylzimtsäurenitril 589.  
 Aminocyan-cyclohexanol 421.  
 — cyclohexen 421.  
 — cyclopenten (H 599).  
 — inden (H 730; E I 345, 346).  
 — zimtsäureäthylester 607 (H 862).  
 — zimtsäuremethylester (H 861).  
 Amino-cyclopentencarbonsäureäthylester (H 599).  
 — cyclopentencarbonsäurenitril (H 599).  
 — dibromhydrocinnamoylcrotonsäurenitril 572.  
 — dibromoxyphenylacrylsäureamid (H 955).  
 — dihydrobenzoesäure 434.  
 — dimethylcyclohexenoldicarbonssäure-diäthylester (H 1015).  
 — diphenylacetylbutadiencarbonsäure (H 838).  
 — diphenylacrylsäurenitril (H 755).  
 — diphenylcrotonsäurenitril 528 (H 762).  
 — ditolylcrotonsäurenitril (H 771, 772).  
 Aminoformyl- s. a. Carbaminyl-.  
 Aminoformyl-aminocampherylidenessigsäure (H 799).  
 — camphoformenaminocarbonsäure (H 799).  
 — cyanmethylnaphtochinon (H 1030).  
 — iminocampherylessigsäure (H 799).  
 — iminomethylbenzoesäure (H 668).  
 — mercaptozimtsäure (H 305).  
 — phenoxyacetamid 101.  
 — protocatechusäureamid (H 398).  
 — salicylamid (H 95).  
 Aminoindencarbonsäure (H 729).

- Amino-indencarbonsäureäthylester (H 729; E I 345).  
 — indencarbonsäureamid (H 729).  
 — indencarbonsäurenitril (H 730; E I 345, 346).  
 — methoxychloracetylzimtsäurenitril 734.  
 — methoxyzimtsäurenitril 677.  
 Aminomethyl-bicyclopententricarbonsäurediäthylester 655.  
 — bicyclopententricarbonsäuredimethylester 655.  
 — bicyclopententricarbonsäuretriäthylester 655.  
 — bicyclopententricarbonsäuretrimethylester 655.  
 — chloracetylzimtsäurenitril 572.  
 — cyancyclohexanol 423.  
 — cyancyclohexen 423.  
 — cyclohexencarbonsäureäthylester (H 609).  
 — cyclohexenoldicarbonsäurediäthylester (H 1014).  
 — cyclopentadientricarbonsäurediäthylester 655.  
 — cyclopentadientricarbonsäuredimethylester 655.  
 — cyclopentadientricarbonsäuretriäthylester 655.  
 — cyclopentadientricarbonsäuretrimethylester 655.  
 — phenoxyacetylzimtsäurenitril 735.  
 — phenylacrylsäurenitril (H 701).  
 — phenylcyanocrotonsäureäthylester (H 869).  
 — phenylcyclohexenoldicarbonsäurediäthylester (H 1026).  
 Aminophenoxy-acetylzimtsäurenitril 734.  
 — chlorphenylcrotonsäurenitril (E I 466).  
 — phenylcrotonsäurenitril (E I 465).  
 Aminophenyl-acetylpentadiencarbonsäure (H 827).  
 — acrylsäureäthylester (E I 320).  
 — acrylsäureamid (H 679, 684).  
 — acrylsäurenitril 469 (H 681; E I 322).  
 — benzoylacrylsäurenitril (H 831).  
 — chlorphenylacrylsäurenitril (H 755).  
 — chlorphenylcrotonsäurenitril (H 762).  
 — crotonsäurenitril (H 699).  
 — cyanacrylsäureäthylester 607 (H 862).  
 — cyanacrylsäuremethylester (H 861).  
 — cyanocrotonsäure (H 866).  
 — cyanocrotonsäureäthylester (H 867).  
 — cyanocrotonsäuremethylester (H 866).  
 — cyanvinylessigsäureäthylester (H 865).  
 — glyoxim 462 (H 661).  
 — glyoximdiacetat 462.  
 — glyoximdibenzoat 463.  
 — tolylacrylsäurenitril 529 (H 765).  
 Amino-phthalid 464 (H 668; E I 316).  
 — toluylglyoxim 568, 569.  
 — tolylacrylsäureamid (E I 334).  
 — tolylacrylsäurenitril 487 (H 704; E I 334).  
 — tolylcyanacrylsäureäthylester (H 868).  
 — tolylcyanocrotonsäureäthylester (H 870).  
 — tolylglyoxim 482.  
 — tolylmethacrylsäurenitril (H 713).  
 — zimtsäureäthylester (E I 320).  
 Amino-zimtsäureamid (H 679, 684).  
 — zimtsäurenitril 469 (H 681; E I 322).  
 Ammoniumsaliicylat 32 (H 59; E I 24).  
 Amygdalin vgl. 114, 117.  
 Amygdalinsäure vgl. 114, 120.  
 Amygdonitrilglucosid vgl. 117.  
 Amyl- s. a. Isamyl-.  
 Amyloxycyclobutan-carbonsäure 3.  
 — dicarbonsäure 325.  
 — dicarbonsäurediäthylester 325.  
 Amyrin (Konstitution) 202 Anm.  
 Amyrinanisat 98.  
 Anacardsäure 197 (H 327).  
 Anacardsäuremethylester (H 327).  
 Anemonsäure 601.  
 Anemonsäure, Derivate 601, 602.  
 Anhydro-acetonbenzilcarbonsäure (H 977).  
 — acetonretenchinondicarbonsäurediäthylester (E I 515).  
 — acetylpurpurogalloncarbonsäure (H 479).  
 — anemonolsäure 599.  
 — anemonolsäuresemicarbon 599.  
 — azafrinon vgl. 544.  
 — benzillävulinsäure (H 977, 978).  
 Anhydrobis-diketohydrindencarbonsäure (H 933).  
 — dioxytriphenylmethancarbonsäure (H 454).  
 — methoxydiketomethylhydrindencarbonsäure (H 1051).  
 — oxymethoxytriphenylmethancarbonsäure (H 454).  
 — oxymethoxytriphenylmethancarbonsäuremethylester (H 454).  
 — oxymethyltriphenylessigsäure (H 370).  
 — oxyvinylbenzoesäure (H 308).  
 — phloroglucincarbonsäure (H 469).  
 — pyrogalloincarbonsäure (H 465).  
 Anhydro-bromnaphthochinonacetondicarbonsäurediäthylester (H 910).  
 — carminsäure 778.  
 — chlornaphthochinonacetondicarbonsäurediäthylester (H 910).  
 — diacetyliopurpurogallon (E I 290).  
 — diacetylvaleriansäuremethylester (E I 302).  
 — hydroxymercuribenzyloxybenzoesäure 93.  
 — isopurpurogallon (E I 290).  
 — oxybenzoesäure 44, 80, 94.  
 — phosphorsäurecarboxyphenylesterchlorformylphenylester 56.  
 — retoxylencetessigester (E I 409).  
 — salicylsäure 44.  
 — salicylurkohlsäure (H 86).  
 Anilinobenzylsämphercarbonsäurelactam 443.  
 Anisal- s. a. Anisyliden-.  
 Anisal-acetylbenzoesäure 712.  
 — äpfelsäure (H 563).  
 — anishydrazid 102.  
 — anishydrazidchlorid 102.  
 — benzoylessigsäurenitril (E I 476).  
 — bernsteinsäurediamid (H 523).  
 — bisacetessigester (H 1039).  
 — bisaminocrotonsäurenitril (H 1039).  
 — bisiminobuttersäurenitril (H 1039).  
 — brenztraubensäure 688 (H 965; E I 468).  
 — brenztraubensäureäthylester 689.

- Anisal-brenztraubensäurebromid 683 (vgl. E I 465).  
 — brenztraubensäuremethylester 689.  
 — buttersäure (H 315).  
 — cinnamallävulinsäure (E I 481).  
 — cyanacetamid 362.  
 — cyanessigsäure 362 (H 520; E I 260).  
 — cyanessigsäureäthylester 362 (H 521).  
 Anisaldehyd-anisoylhydrazon (E I 78).  
 — biscyanbenzylacetat (H 207).  
 — cyanhydrin 271 (H 411; E I 200).  
 Anisal-dimandelsäuredinitril (H 207).  
 — hippursäure (H 956; E I 463).  
 — hydantoinensäureessigsäure (E I 463).  
 — isovaleriansäure (E I 142).  
 — lävulinsäure (H 967; E I 468).  
 — lävulinsäureäthylester (E I 468).  
 — lävulinsäureäthylestersemicarbazon (E I 469).  
 — malonester 362 (H 520).  
 — malonitril 362 (H 521).  
 — malonsäure 362 (H 520).  
 — malonsäurediäthylester 362 (H 520).  
 — mandelsäureamid (H 204).  
 — milchsäure (H 439).  
 — propionsäure 187, 189 (H 308, 311; E I 138).  
 — propionsäureäthylester 189 (H 311; E I 138).  
 — propionsäurebutylester 189.  
 — toluylpropionsäuremethylester (E I 477).  
 Anisamid 100 (H 164).  
 Anisamidin 102 (H 168; E I 78).  
 Anisamidoxim 102 (H 172).  
 Anisamidoxim-acetat (H 172).  
 — äthyläther (H 172).  
 — benzoat (H 172).  
 — carbonsäureäthylester (H 172).  
 — kohlenensäureäthylester (H 172).  
 Anis-benzanilhydroxylamin (H 174).  
 — benzhydroxamsäure (H 171).  
 — benzhydroxamsäureäthyläther (H 173).  
 — benzhydroxamsäuremethylester (H 173).  
 — benztolhydroxylamin (H 174).  
 — dibenzhydroxylamin (H 174).  
 Anisanyl-äthoximchlorid (H 174).  
 — amidoxim 102 (H 172).  
 — chloridoximäthyläther (H 174).  
 Anishydroxamsäure (H 170; E I 78).  
 Anishydroxamsäure-äthyläther (H 171).  
 — anisat (H 171).  
 — benzoat (H 171).  
 — benzyläther (H 171).  
 — toluat (H 171).  
 Anishydroximsäurechlorid 102.  
 Anisalsäure 369 (H 526).  
 Anisimino-äthyläther (H 167).  
 — methyläther (H 167).  
 Anisjodamidin 102.  
 Anisoyl (Bezeichnung) (H 3).  
 Anisoyl- s. a. (4)-Methoxybenzoyl-.  
 Anisoyl-acetessigsäureäthylester (H 1004).  
 — acetonitril 677 (E I 462).  
 — acrylsäure 689 (H 965).  
 — acrylsäure, dimere 689.  
 Anisoyl-acrylsäureäthylester 691.  
 — acrylsäureäthylestersemicarbazon 692.  
 — acrylsäuremethylester 690.  
 — acrylsäuremethylestersemicarbazon 691.  
 — acrylsäuresemicarbazon 690.  
 — ameisensäure 675 (H 950; E I 459).  
 — ameisensäureamid (H 951).  
 — ameisensäuremethylester 675.  
 — ameisensäurenitril 675 (H 951; E I 459).  
 — ameisensäureoxim (H 951).  
 — ameisensäuresemicarbazon (E I 459).  
 — aminoacetaldehyd (H 165).  
 — aminoacetaldoxim (H 165).  
 — aminoacetonitril (E I 78).  
 — aminomethylschweflige Säure (H 165).  
 — aminothioacetamid (E I 78).  
 — anisamidin (H 169).  
 — anishydroximsäurebenzoat (H 174).  
 — asparagin 101.  
 — benzhydroximsäureäthyläther (H 161).  
 — benzhydroximsäureanisat (H 170).  
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 162).  
 — benzoessäure 703 (H 970).  
 — benzoessäuremethylester 704 (H 971).  
 — bromid 100.  
 — chinasäure 378.  
 — chlorid 100 (H 163; E I 77).  
 — chlorid, Azin (H 175).  
 — cholin 100.  
 — cyanid 675 (H 951; E I 459).  
 — dulcitol (E I 74).  
 — essigsäureäthylester (H 954; E I 462).  
 — essigsäuremethylester (E I 462).  
 — glycin (H 166; E I 78).  
 — glykolsäure (E I 75).  
 — glyoxylsäuremethylester (E I 489).  
 — harnstoff 101.  
 — hydrazin (E I 78).  
 — hydroxylamin (H 170; E I 78).  
 — mandelsäurenitril (H 207).  
 — methoxymandelsäurenitril (H 411).  
 — milchsäureureid (H 1002).  
 Anisoyloxy-acetylsalicylsäure (E I 75).  
 — benzoessäure 99.  
 — benzoessäurecyclohexylester 99.  
 — benzoessäuremethylester (E I 75).  
 — benzoessäurephenylester 99.  
 — essigsäure (E I 75).  
 Anisoyl-phenylglyoxylsäureamid (H 659).  
 — propionsäure 681 (H 958; E I 465).  
 — propionsäureäthylester 681 (E I 465).  
 — propionsäuremethylester 681 (E I 465).  
 — thiocarbamidsäureäthylester (H 166).  
 — thioharnstoff (H 166).  
 — tolyldroximsäurebenzoat (H 162).  
 — tolylhydroxylamin (H 170, 171).  
 Anissäure 91 (H 154; E I 69).  
 Anissäure- s. a. (4)-Methoxybenzoessäure-.  
 Anissäure-äthylester 96 (H 159; E I 72).  
 — äthylester, Azin (H 175).  
 — aminoäthylester (H 163).  
 — aminopropylester (H 163).  
 — anhydrid 99 (H 163; E I 76).  
 — anisalhydrazid (E I 78).  
 — benzoylacrylsäureanhydrid 502.

- Anissäure-bromäthylester (E I 72).  
 — bromamylester (H 160).  
 — bromphenacylester 98.  
 — butylester 97.  
 — chloracetaminoäthylester (E I 76).  
 — chloracetaminomethylester (E I 74).  
 — chloracetaminopropylester (E I 77).  
 — chloracetoxyläthylester (E I 73).  
 — dichlorisopropylester (H 160).  
 — dichlorpropylester (H 160).  
 — dimethylamid 101 (E I 78).  
 — dimethylthiocarbaminsäureanhydrid (H 186).  
 — hydrazid (E I 78).  
 — isoamylester 97.  
 — isobutylester 97.  
 — menthylester (E I 72).  
 — methylacetylamid 101.  
 — methylamid 101.  
 — methylester 95 (H 159; E I 71).  
 — nitril 101 (H 168; E I 78).  
 — nitrobenzylester (E I 73).  
 — nitrophenylester 97.  
 — octylester 97.  
 — oxyäthylester (E I 73).  
 — phenylester 97 (H 161).  
 — phenylpropylester 98.  
 — phthalin 416.  
 — propylester 97.  
 Anistolbenzhydroxylamin (H 174).  
 Anistolhydroxamsäure (H 171).  
 Anisursäure (H 166; E I 78).  
 Anisyl- s. a. Methoxybenzyl-, Methoxyphenyl-  
 Anisyl-anisalpropionsäure (H 449).  
 — benzoesäure (H 345).  
 — buttersäure 164.  
 — cyanacetamid (H 515).  
 Anisyliden- s. a. Anisal-  
 Anisyliden-anhydroanemonolsäure 759.  
 — azidoanisylidenhydrazin 102.  
 — brenztraubenhydroximsäurechlorid 689.  
 Anisylidenbrenztraubensäure 688 (H 965; E I 468).  
 Anisylidenbrenztraubensäure-äthylester 689.  
 — äthylesterdibromid 683.  
 — äthylimid 688.  
 — dibromid 683 (vgl. E I 465).  
 — methylester 689.  
 — methylesterdibromid 683.  
 Anisyliden-brombrenztraubensäure 689.  
 — chloranisylidenhydrazin 102.  
 — crotonsäure 195; s. a. Methoxycinnamylidenessigsäure.  
 — cyanacetamid 362.  
 — cyanessigsäure 362 (H 520; E I 260).  
 — cyanessigsäureäthylester 362 (H 521).  
 — cyclopentanoneessigsäurepropionsäure 755.  
 — cyclopentanoneessigsäurepropionsäure 759.  
 — malonsäure 362 (H 520).  
 — malonsäurediäthylester 362 (H 520).  
 — malonsäuredinitril 362 (H 521).  
 — propionsäure 187, 189 (H 308, 311; E I 139).  
 — propionsäureäthylester 189 (H 311; E I 138).  
 — propionsäurebutylester 189.  
 — tetrahydroanemonensäure 755.  
 Anisyl-milchsäure (H 432).  
 — terephthalsäure (H 528).  
 Anthranthrondicarbonsäuredinitril 650.  
 Anthracen-aldehydcarbonsäure (E I 377).  
 — carbonylbenzoesäure (H 790; E I 385).  
 Anthrachinonbisthiosalicylsäure (E I 56).  
 Anthrachinoncarbonsäure 581, 583 (H 834, 835; E I 403, 405).  
 Anthrachinoncarbonsäure-äthylester 582, 584 (H 835, 836; E I 403, 405).  
 — allylester 584.  
 — amid 582 (H 835, 836; E I 405).  
 — amylester 584.  
 — anhydrid 582.  
 — butylester 584.  
 — carbäthoxymethylester (E I 405).  
 — chlorid 582, 584 (H 836; E I 403, 405).  
 — cyclohexylester 584.  
 — decylester 584.  
 — farnesylester 584.  
 — geranylester 584.  
 — heptylester 584.  
 — hexylester 584.  
 — isoamylester 584.  
 — isobutylester 584.  
 — isopropylester 584.  
 — methylester 583 (H 835).  
 — nitril 582 (H 835; E I 403, 405).  
 — octylester 584.  
 — phenylester 582.  
 — propylester 584.  
 — thioglykolsäure 742, 743, 744.  
 Anthrachinoncarbonylglykolsäureäthylester (E I 405).  
 Anthrachinondicarbonsäure 642, 643, 644 (H 918; E I 443, 444).  
 Anthrachinondicarbonsäure-amid (E I 444).  
 — anhydrid 642.  
 — bisessigsäureanhydrid 642.  
 — carboxymethylamid (E I 444).  
 — diamid (H 919).  
 — dichlorid 643 (H 919).  
 — dimethylester 642.  
 — dinitril 642, 643.  
 — nitril 643.  
 Anthrachinon-tetracarbonsäure (E I 457).  
 — tricarbonsäure 663 (H 935, 936).  
 Anthrachinonyl-acrylsäure (E I 408).  
 — äthersalicylsäure (E I 28).  
 — äthylendicarbonsäurediäthylester 646.  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 433).  
 — carboxyanthrachinonylsulfid 743 (E I 496).  
 — cyananthrachinonylsulfid (E I 495).  
 — mercaptoanthrachinoncarbonsäure 743 (E I 496).  
 — mercaptocyananthrachinon (E I 495).  
 — methylenacetessigsäureäthylester 629.  
 — methylenmalonsäurediäthylester 646.  
 — oxybenzoesäure (E I 28).  
 — thiosalicylsäure (E I 55, 56).  
 Anthrahydrochinon-carbonsäure 711.  
 — carbonsäureamid 712.  
 — dicarbonsäure 761.  
 Anthranolcarbonsäure 536 (H 776).

**Anthron-benzalacetessigsäureäthylester**  
 (E I 410).  
 — carbonsäure 536 (H 776).  
**Anthronylbenzoesäure** 552.  
**Anthronyl-acrylsäure** vgl. 546.  
 — propionsäure 545.  
**Anthryl-carboxyanthrachinonylsulfid** 743.  
 — mercaptoanthrachinoncarbonsäure 743.  
**Antimonylgallussäure** 337 (H 477).  
**Apocholsäure** vgl. 302.  
**Apyron** 42.  
**Araligenin** 198.  
**Aroctigeninsäure** 413.  
**Arsensäuretris-dimethoxycarbomethoxy-**  
**phenylester** 343.  
 — dioxycarbomethoxyphenylester 343.  
 — dioxycarboxyphenylester 342.  
**Artemisiäsäure** 220, 221.  
**Artemisiäsäure-äthylester** 221.  
 — methylester 221.  
**Artemisinsäure** 732.  
**Artemisinsäuremethylester** 732.  
**Artemisonsäure** 415.  
**Asaronsäure** 334 (H 468; E I 234).  
**Aspirin** 41 (H 67; E I 28).  
**Aspirin löslich** (E I 29).  
**Aspidodin** 65.  
**Atranorin** 727.  
**Atranorinsäure** 727.  
**Atranorinsäuremethylester** 727.  
**Atranorsäure** 727.  
**Atrarsäure** 285 (H 430; E I 209).  
**Atrinsäure** 727.  
**Atroglycerinsäure** 283 (H 429;  
 E I 209).  
**Atrolactinsäure** 156, 157 (H 259;  
 E I 113).  
**Atrolactinsäure-äthylester** 157 (H 260;  
 E I 113).  
 — amid 157 (E I 114).  
 — methylester 156, 157.  
 — nitril (H 260; E I 114).  
**Aurin-carbonsäure** (H 1012).  
 — dicarbonsäure (H 1046).  
 — tricarbonsäure 774 (H 1050).  
**Azafrin** vgl. 317.  
**Azido-methoxyhydrozimtsäure** 156.  
 — methoxyphenylpropionsäure 156.  
 — oxyhydrozimtsäure 152.  
 — oxyphenylpropionsäure 152, 156.  
 — phenylmilchsäure 156.

## B.

**Barbatinsäure** 286 (H 430).  
**Barbatinsäureäthylester** 286.  
**Benzal- s. s. Benzyliden-**  
**Benzalacetessigester** 503 (H 731; E I 346).  
**Benzalacetessigsäure-äthylester** 503 (H 731;  
 E I 346).  
 — methylester 503 (H 733; E I 346).  
 — oxim (H 731).

**Benzal-acetoncarbonsäure** (E I 347).  
 — acetoncarbonsäuremethylester (H 734).  
 — acetonoxalsäure (E I 399).  
 — acetonoxalsäureäthylester 576 (H 825).  
 — acetonoxalsäuremethylester (E I 399).  
 — acetophenonbenzoylessigsäureäthylester  
 (E I 409).  
 — acetophenoncarbonsäure 538 (E I 371).  
 — acetoximcarbonsäure (H 733).  
 — acetylglutarsäure (H 874).  
 — acetylmandelsäureamid (H 205).  
 — äpfelsäure (H 523).  
 — äthylmalonsäureacetessigsäuretriäthylester  
 (H 930).  
 — aminobenzylaminophenylacrylsäure-  
 äthylester (E I 320).  
 — aminobenzyliminophenylpropionsäure-  
 äthylester (E I 320).  
 — anhydroacetonbenzilcarbonsäure (H 984).  
 — anisalbernsteinsäure (H 533).  
 — anisoylpropionsäure (E I 476).  
 — benzoylbuttersäure (H 780).  
 — benzoylessigsäure (H 777; E I 370).  
 — benzoyloxybenzamid (H 94).  
 — benzoylpropionsäure (H 779; E I 372,  
 373).  
 — benzoylsalicylamid (H 94).  
**Benzalbis-acetessigester** 754 (H 1024).  
 — acetessigsäuredimethylester (H 905).  
 — acetessigsäuredimethylester (E I 503).  
 — acetondicarbonsäureester (H 1052).  
 — acetondicarbonsäuretetraäthylester  
 (H 1052).  
 — aceton dicarbonsäuretetramethylester  
 (H 941).  
 — acetylmandelsäureamid (H 205).  
 — aminocrotonsäurenitril (H 905).  
 — benzoylbrenztraubensäurediäthylester  
 (H 936).  
 — benzoylessigsäurediäthylester (H 922;  
 E I 445).  
 — iminobuttersäurenitril (H 905).  
 — methoxybenzamid (H 93).  
 — methylsalicylamid (H 93).  
**Benzal-brenztraubensäure** 498 (H 725; E I 343).  
 — brenztraubensäure, Derivate s. bei Benzyl-  
 lidenbrenztraubensäure.  
 — brombenzoylpropionsäure (E I 373).  
 — chlorbenzoylessigsäurenitril (E I 371).  
 — cornicularsäuremethylester (H 790).  
 — cyanacetamidacetessigsäureäthylester  
 (H 930).  
 — cyanacetamidacetessigsäuremethylester  
 (H 930).  
**Benzaldehyd-anisoylhydrazon** (H 175).  
**Biscyanbenzylacetal** 124 (H 207; E I 91).  
 — carbäthoxybenzylisothiosemicarbazon 130.  
 — carbonsäure 464, 465 (H 666, 671; E I 316,  
 317).  
 — cyanhydrin 117, 123 (H 193, 197, 206;  
 E I 84, 86, 90).  
 — dicarbonsäure (H 859).  
 — oxybenzoylhydrazon (H 142, 175).

- Benzaldehyd-oxymethylbenzoylhydrazon (H 218).  
 — oxyphenacetylhydrazon (H 209).  
 — salicylhydrazon (H 100).  
 Benzal-desylessigsäure (H 789).  
 — dicyanacetessigsäureäthylester (H 930).  
 — dikresotinsäure (H 574; E I 283).  
 — dimandelsäuredinitril (H 207; E I 91).  
 — disalicylsäure (H 574).  
 Benzaldoximcarbonsäure 465 (H 669, 671, 672; E I 317).  
 Benzal-glykolsäure 471 (H 682; E I 324).  
 — hippursäure 471 (H 683); Derivate s. bei Benzylidenhippursäure.  
 — indandionessigester 589.  
 — indandionmalonester 644.  
 — indandionmalonsäure 644.  
 — ketocyclogeraniolancarbonsäureäthylester (H 744).  
 — lävulinsäure 506 (H 735; E I 347, 348).  
 — lävulinsäure, Derivate (H 735, 736).  
 — malonsäureacetessigsäuretriäthylester (H 929).  
 — mandelsäureamid 123 (H 204).  
 — menthonhydrocyanid (E I 348).  
 — methoxybenzhydrazid (H 175).  
 — milchsäure (H 308, 1124; E I 135).  
 — milchsäureamid s. Oxybenzalpropionsäureamid.  
 — oxybenzhydrazid (H 142, 175).  
 — oxymethylbenzhydrazid (H 218).  
 — phenacylbuttersäure (H 781).  
 — salicylamid (H 90).  
 — toluylpropionsäure (E I 376).  
 Benzamino-benzoylcrotonsäurenitril (H 818).  
 — chlorphenylacrylsäure (E I 326).  
 — cinnamoylalanin 474.  
 — cinnamoylalaninäthylester 474.  
 — cinnamoylglycin 474.  
 — cinnamoylglycinäthylester 474.  
 — cinnamoylleucin 475.  
 — cinnamoylleucinäthylester 475.  
 — cumarsäure (H 955).  
 — dimethoxyäthylzimsäure 731.  
 — dimethoxyphenylacrylsäure (H 1000).  
 — dimethoxyphenylacrylsäuremethylester 724 (H 1000).  
 — dimethoxyzimsäure 723.  
 — dimethoxyzimsäuremethylester 724 (H 1000).  
 — dioxyphenylacrylsäure (E I 486).  
 — dioxyzimsäure (E I 486).  
 — isopropylphenylacrylsäure (H 718).  
 Benzaminomethoxy- s. a. Methoxybenz-amino-.  
 Benzaminomethoxy-methylphenylacrylsäure (E I 466).  
 — phenoxyzimsäure 678.  
 — phenylacrylsäure (H 956; E I 463).  
 — zimsäure (H 956; E I 463).  
 — zimsäureäthylamid 679.  
 — zimsäureäthylester 679.  
 — zimsäureamid (H 956).  
 Benzaminomethoxy-zimsäuremethylester 679.  
 — zimsäuremethylester (H 956).  
 Benzamino-methylcyclohexen 423.  
 — methylsalicylamid (H 90).  
 — methylzimsäure (E 3 I 34, 335).  
 — naphthylacrylsäure (E I 351).  
 — nitrodimeoxyphenylacrylsäure 724 (E I 487).  
 Benzaminooxy-dimethylzimsäure 685.  
 — methoxyphenylacrylsäure 724 (E I 486).  
 — methoxyzimsäure 724 (E I 486).  
 — methoxyzimsäureäthylester 724.  
 — methylzimsäure 683.  
 — phenylacrylsäure (H 955, 956; E I 463).  
 — zimsäure (H 955, 956; E I 463).  
 Benzaminophenyl-acrylsäure 471 (H 683).  
 — acrylsäureäthylester (H 684).  
 — acrylsäureamid (H 684).  
 — glyoximbenzoat 463.  
 — propionylalaninäthylester 474.  
 — propionylleucinäthylester 475.  
 Benzamino-salicylaminomethan (H 90).  
 — styrylacrylsäure (H 731).  
 — thioformylmercaptohydrozimsäureäthylester (H 258).  
 — thioformylmercaptophenyllessigsäureäthylester (H 213).  
 — tolylacrylsäure (E I 334, 335).  
 — trimethoxyphenylacrylsäure 748.  
 — trimethoxyzimsäure 748.  
 — zimsäure 471 (H 683).  
 — zimsäureäthylamid 474.  
 — zimsäureäthylester (H 684).  
 — zimsäureamid (H 684).  
 — zimsäureisopropylamid 474.  
 — zimsäuremethylester 472.  
 Benzanis-benzhydroxylamin (H 169).  
 — hydroxamsäure (H 169).  
 — hydroxamsäureäthyläther (H 169).  
 — hydroxamsäuremethylether (H 169).  
 — tolhydroxylamin (H 170).  
 Benzanthron-carbonsäure 549 (E I 382).  
 — carbonsäureamid (E I 382).  
 — carbonsäurechlorid 549.  
 — carbonsäurenitril 549.  
 — dicarbonsäure 629.  
 — dicarbonsäuredinitril 630.  
 Benzaurincyanhydrin 321 (E I 228).  
 Benzcyanidin (H 660).  
 Benzdianisylhydroxylamin (H 170).  
 Benzhydrol- s. a. Diphenylcarbinol-.  
 Benzhydrol-carbonsäure 226 (H 342, 346; E I 151).  
 — dicarbonsäure 372 (H 528, 529).  
 — tetracarbonsäure (E I 289).  
 Benzhydroxamsäureanisat (H 169).  
 Benzhydriyl-acetessigsäure (H 770).  
 — acetessigsäureäthylester (H 770; E I 366).  
 — acetessigsäurementylester 533 (E I 366).  
 — benzoylessigsäureäthylester (H 787).  
 — glykolsäure 228 (H 348).  
 Benzhydriylden- s. a. Diphenylmethylen-.  
 Benzhydriyldenbrenztraubensäure 538.



- Benahydroxallessigsäure-äthylester** (E I 422).  
 — diäthylester (E I 423).  
**Benzil-biscyanhydrin** 397 (H 567).  
 — carbonsäure 581 (H 830; E I 400).  
 — carbonsäureäthylester (H 830).  
 — carbonsäureoxim (H 830).  
 — dicarbonsäure 640 (H 910; E I 442).  
 — dicarbonsäureanhydrid 640 (H 911).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 911; E I 442).  
 — dicarbonsäuredichlorid (E I 442).  
 — dicarbonsäuredimethylester (H 911; E I 442).  
 — hydroxamsäure (E I 153).  
**Benzilsäure** 223 (H 342; E I 151).  
**Benzilsäure-acetylhydrazid** (E I 153).  
 — äthylester 225 (H 345; E I 152).  
 — amid (H 345; E I 152).  
 — azid (E I 153).  
 — benzalhydrazid (E I 153).  
 — benzoylhydrazid (E I 153).  
 — benzylester (H 345).  
 — carbonsäure 372 (H 528).  
 — carboxyäthylidenhydrazid (E I 153).  
 — diäthylamid 225 (E I 152).  
 — hydrazid (E I 153).  
 — hydroxylamid (E I 153).  
 — isoamylester (H 345).  
 — isopropylidenhydrazid (E I 153).  
 — methylester 225 (H 344; E I 152).  
 — nitrobenzylester (E I 152).  
 — phenyläthylidenhydrazid (E I 153).  
 — propylamid (E I 152).  
 — propylester (H 345).  
 — salicylalhydrazid (E I 153).  
**Benzimino-benzoylbuttersäurenitril** (H 818).  
 — brommethoxyphenylpropionsäure (E I 463).  
 — chlorphenylpropionsäure (E I 326).  
 — dimethoxyäthylphenylpropionsäure 731.  
 — dimethoxyphenylpropionsäure 723 (H 1000).  
 — dimethoxyphenylpropionsäuremethylester 724 (H 1000).  
 — dioxyhydrozimsäure (E I 486).  
 — dioxyphenylpropionsäure (E I 486).  
 — hydrozimsäure 471 (H 683).  
 — hydrozimsäureäthylester (H 684).  
 — hydrozimsäureamid (H 684).  
 — isopropylphenylpropionsäure (H 718).  
 — methoxyhydrozimsäure (H 956; E I 463).  
 — methoxymethylphenylpropionsäure (E I 466).  
 — methoxyphenoxyphenylpropionsäure 678.  
 — methoxyphenylpropionsäure (H 956; E I 463).  
 — methylcyanocyclohexan 423.  
 — methylhydrozimsäure (E I 334, 335).  
 — naphthylpropionsäure (E I 351).  
 — nitrodimeoxyphenylpropionsäure 724 (E I 487).  
 — nitrodimeoxyphenylpropionsäure-äthylester 724.  
 — nitrooxymethoxyphenylpropionsäure 725.
- Benziminoxy-dimethylphenylpropionsäure** 685.  
 — hydrozimsäure (H 955, 956; E I 463).  
 — methoxyhydrozimsäure (E I 486).  
 — methoxyphenylpropionsäure 724 (E I 486).  
 — methoxyphenylpropionsäureäthylester 724.  
 — methylphenylpropionsäure 683.  
 — phenylpropionsäure (H 955, 956; E I 463).  
**Benziminophenyl-propionsäure** 471 (H 683).  
 — propionsäureäthylamid 474.  
 — propionsäureäthylester (H 684).  
 — propionsäureamid (H 684).  
 — propionsäureisopropylamid 474.  
 — propionsäuremethylester 472.  
 — propionylalanin 474.  
 — propionylglycin 474.  
 — propionylglycinäthylester 474.  
 — propionyleucin 475.  
**Benzimino-styrylpropionsäure** (H 731).  
 — tolylpropionsäure (E I 334, 335).  
 — trimethoxyphenylpropionsäure 748.  
**Benzoacetodinitril** 469 (H 681; E I 322).  
**Benzoacetodinitril-oxalylsäure** 636.  
 — oxalylsäureäthylester 637.  
 — oxalylsäureamid 637.  
**Benzoanthrachinondicarbonsäure** 646.  
**Benzobenzanthroncarbonsäure** 554.  
**Benzochinon- s. a. Chinon-**  
**Benzochinon-carbonsäureäthylester** (E I 392).  
 — carbonsäuredibromoxyphenylimid (H 63).  
 — carbonsäuremethylester (E I 391).  
 — carboxypropyloxyphenylmethid vgl. 711.  
 — essigsäure 565 (E I 392).  
 — oximcarbonsäure 564 (H 802).  
 — oximcarbonsäureäthylester 565.  
 — oximcarbonsäuremethylester 564 (E I 392).  
 — oxyphenylcarboxyphenylmethid vgl. 715.  
**Benzocycloheptadienon-carbonsäure** (H 745; E I 351).  
 — dicarbonsäure (H 878).  
**Benzocycloheptatrienon-carbonsäure** (H 745; E I 351).  
 — dicarbonsäure (H 878).  
**Benzo-cycloheptendiondicarbonsäurediäthylester** (H 906).  
 — cycloheptenoncarbonsäureäthylester 506.  
 — disalicilin (H 83).  
**Benzoessäure-acetylsalicylsäureanhydrid** (E I 39).  
 — benzoylacrylsäureanhydrid (H 727).  
 — benzoylsalicylsäureanhydrid (E I 39).  
 — dibenzoyloxydiphenylcarbonsäureanhydrid (E I 216).  
 — siarensinolsäureanhydrid 305.  
**Benzofluorenon-carbonsäure** 548 (H 785; E I 381).  
 — carbonsäure, Derivate (H 786; E I 381, 382).  
**Benzoindicarbonsäure** (H 1032).  
**Benzoinalmalonsäureäthylester** (H 1033).  
**Benzol-carbonsäureisobuttersäureoxalsäure** (H 929).  
 — dioxalylsäuredinitril (E I 440).  
 — dithiobenzoessäure 88.  
**Benzophenonaldehydcarbonsäure** (E I 400).

- Benzophenoncarbonsäure 517, 521 (H 747, 752, 753; E I 355, 359).  
 Benzophenoncarbonsäure-s. a. Benzoylbenzoesäure-.  
 Benzophenoncarbonsäure-äthylamid (H 750).  
 — amid (H 749).  
 — anhydrid (H 749).  
 — chlorid (H 749, 753; E I 356).  
 Benzophenon-dicarbonssäure 617, 618 (H 880, 881, 882, 883; E I 422).  
 — dicarbonssäure, Derivate (H 881—884; E I 422).  
 — oxalssäurenitril (E I 400).  
 — pentacarbonssäure (H 943).  
 — tetracarbonssäure 666 (E I 454).  
 — tricarbonssäure 660 (H 932).  
 Benzopropiodinitril (H 701).  
 Benzoyl-acetamid (H 679).  
 — acetessigester 570 (H 817; E I 396).  
 — acetessigsäureäthylester 570 (H 817; E I 396).  
 — acetessigsäureäthylestercarbonsäure (H 904).  
 — acetessigsäurementhylester (H 818; E I 396).  
 — acetessigsäurenitril (H 818).  
 — acetiminoäthyläther (H 680; E I 322).  
 — acetonecarbonsäure (H 819; E I 396).  
 — acetoneitril 468 (H 680; E I 322).  
 — acetoxybenzamid (H 94).  
 — aconitsäureäthylesterdiamid (H 930).  
 — aconitsäurediäthylesteramid (H 930).  
 — aconitsäuretriäthylester 659 (H 930).  
 — acrylsäure 499 (H 726; E I 344).  
 — acrylsäure, Anhydride 501, 502 (H 727, 728; E I 344).  
 — acrylsäureäthylester 501.  
 — acrylsäurebenzoylbenzoesäureanhydrid 518.  
 — acrylsäuredibromid 483 (H 698).  
 — acrylsäurehydrazon vgl. 500.  
 — acrylsäuremethylester 500 (H 727; E I 344).  
 — acrylsäureoxim 500 (H 727).  
 — acrylsäuresemicarbazon 500 (H 727); Hydrat 500 (vgl. H 727).  
 — äthylmalonsäure 610.  
 — äthylphenylglyoxylsäure (E I 401).  
 — azeisensäure 454 (H 654; E I 313); s. a. Phenylglyoxylsäure.  
 — azeisensäurediphenylmercaptol (H 666).  
 — aminoglyoxim 566.  
 — aminoglyoxim, Dibenzoylderivat 566.  
 — anisamidoxim (H 172).  
 — anishydroximsäureäthyläther (H 174).  
 — anishydroximsäureanisat (H 174).  
 — anishydroximsäurebenzoat (H 174).  
 — anishydroximsäuretoluat (H 174).  
 — anisoylhydroxylamin (H 169, 171).  
 — anthrachinoncarbonsäure 631 (E I 433).  
 — benzhydroximsäureanisat (H 169).  
 — benzoacetodinitril (H 681).  
 Benzoylbenzoesäure 517, 521 (H 747, 752, 753; E I 355, 359).  
 Benzoylbenzoesäure-äthylamid (H 750).  
 — äthylester 517 (H 749, 753; E I 356).  
 — amid (H 749).  
 Benzoylbenzoesäure-anhydrid (H 749).  
 — bromäthylamid vgl. 518.  
 — brompropylamid vgl. 518.  
 — chlorid (H 749, 753; E I 356).  
 — menthylester 522.  
 — methylester 517, 522 (H 748, 752, 753; E I 355, 360).  
 — nitril 518 (H 753).  
 Benzoylbenzophenon-carbonsäure 591.  
 —, carbonssäuremethylester 591.  
 Benzoyl-benzoylameisensäurenitril (H 400).  
 — benzoylcyanid (E I 400).  
 — benzoyloxybenzamid (H 95).  
 — bernsteinsäurediäthylester (H 864; E I 419).  
 — brenztraubensäure 567 (H 814; E I 395).  
 — brenztraubensäureäthylester 568 (H 815; E I 395).  
 — brenztraubensäureamid (E I 396).  
 — brenztraubensäuremethylester (H 815).  
 — brenztraubensäureoxim (H 815).  
 — brenzweinsäure 610 (H 868).  
 — brombenzoylpropionsäureäthylester (E I 401).  
 — bromsalicylamid (E I 49).  
 — buttersäure 488 (H 708, 710; E I 336).  
 — buttersäureäthylester 488 (H 708, 710; E I 336).  
 — buttersäureäthylesteroxim (H 708).  
 — buttersäureoxim (H 708, 710).  
 — buttersäuresemicarbazon 488.  
 — butyronitril 488.  
 — butyronitrilimid 488.  
 — butyronitrilsemicarbazon 488.  
 — camphenilsäure (H 33).  
 — camphocarbonsäureäthylester (H 38; E I 19).  
 — camphocarbonsäuremethylester (H 38).  
 — campholsäure 510 (H 740).  
 — campholsäure, Derivate 510 (H 740, 741).  
 — capronsäure (H 720; E I 340, 341).  
 — capronsäure, Derivate (H 721; E I 340, 341).  
 — caprylsäure und Derivate 497.  
 — carbomethoxygentiansäure (E I 182).  
 — carboxybenzoylbenzoesäure 648.  
 — chinassäure 378.  
 — chinovasäure 366.  
 — chinovasäurebisbenzoesäureanhydrid 367.  
 — chinovasäuredimethylester 367.  
 — chlorbenzoylpropionsäureäthylester (E I 401).  
 — chlorsalicylamid (E I 48).  
 — cinnamoylessigsäureäthylester 589.  
 — cinnamoylessigsäurenitril 589.  
 — crotonsäure 503 (H 733).  
 — cumarinsäure (E I 126).  
 — cumarinsäuremethylester (E I 126).  
 — cumarsäuremethylester (E I 123, 130).  
 — cyanbenzoylacetone (E I 428).  
 — cyandecyloxybenzoin 591.  
 — cyanessigsäureäthylester 607 (H 861; E I 418).  
 — cyanessigsäureäthylestercarbonsäure und Derivate (H 928).

- Benzoyl-cyanoessigsäuremethylester 607  
 (H 861; E I 418).  
 — cyanid 457 (H 659; E I 314).  
 — cyanid, Oxim 457 (H 660).  
 — cyanmethylnaphthochinon (H 1012).  
 — cyclobutantricarbonsäuretriäthylester 659.  
 — cyclohexencarbonsäure 511.  
 — cyclopentantricarbonsäuretriäthylester 659.  
 — cyclopropan-carbonsäure (H 734; E I 347).  
 — cyclopropan-carbonsäure, Derivate (H 734;  
 E I 347).  
 — diazoessigester (E I 394).  
 — diazoessigsäureäthylester (E I 394).  
 — diazoessigsäuremethylester (E I 394).  
 — dihydrocarvoncyanhydrin (H 968).  
 — dimethoxybenzoylessigsäureäthylester 760.  
 — dithioessigsäure (E I 324).  
 Benzöylen-anthron-carbonsäure 592.  
 — fluorenon-carbonsäure 592.  
 — fluorenon-carbonsäureäthylester 592.  
 Benzoylessigester 467 (H 674; E I 320).  
 Benzoylessigsäure 466 (H 672; E I 319).  
 Benzoylessigsäure-äthylester 467 (H 674;  
 E I 320).  
 — äthylesterdiäthylacetal (H 679; E I 320).  
 — äthylestersemicarbazon (E I 321).  
 — amid (H 679).  
 — carbonsäure (H 862).  
 — carbonsäurediäthylester 608.  
 — carbonsäuredimethylester 608.  
 — carbonsäuremethyramid (E I 419).  
 — diäthylacetal (H 673).  
 — dimethylacetal (H 673).  
 — iminoäthyläther (H 680; E I 322).  
 — isobutylester (H 679; E I 321).  
 — menthylester 468 (E I 321).  
 — menthylestersemicarbazon (E I 321).  
 — methyramid (H 679; E I 321).  
 — methylcinnamoylamid (E I 321).  
 — methylester 466, 467 (H 673; E I 319).  
 — methylesterdimethylacetal (H 674;  
 E I 320).  
 — methyliminoäthyläther (E I 322).  
 — methyliminomethyläther (E I 321).  
 — methyliminophenyläther (E I 322).  
 — nitril 468 (H 680; E I 322).  
 — propylester (E I 321).  
 Benzoyl-flavogallol (E I 238).  
 — formhydroxamsäure 458 (H 661).  
 — formhydroximsäurechlorid 460 (H 662;  
 E I 315).  
 — formhydroximsäurechlorid, Benzoat 461.  
 — formylchloridoxim 460 (H 662; E I 315).  
 — gallussäure 341 (E I 241).  
 — gallussäuremethylester (E I 243).  
 — gentiansäure (E I 181).  
 — glutarsäure (H 868).  
 — glykolsäure (H 954).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 813; E I 394).  
 — glyoxylsäureäthylesterdisemicarbazon  
 (H 814).  
 — glyoxylsäureisobutylester (E I 395).  
 — glyoxylsäuremethylester (E I 393).  
 — glyoxylsäuremethylesterdisemicarbazon  
 (E I 394).  
 Benzoyl-glyoxylsäurepropylester (E I 395).  
 — heptadiencarbonsäureäthylester 512.  
 — heptylsäure 496 (H 722; E I 342).  
 — hesperetinsäuremethylester 295.  
 — hexahydromandelsäuremethylester 6.  
 — hippursäure 518.  
 — hippursäureäthylester 518.  
 — homophthalsäuredinitril (H 884).  
 — hydracrylsäure 682 (H 959).  
 — hydrozimsäure (H 764; E I 362).  
 — hydrozimsäureäthylester 529 (H 764;  
 E I 362).  
 — hydrozimsäurementhylester (E I 362).  
 — hydrozimsäuremethylester (H 764, 765).  
 — iridinsäure (H 492).  
 — isobernsteinsäure 608 (H 865; E I 419).  
 — isobernsteinsäurediäthylester 608 (H 865).  
 — isobuttersäure 490 (H 711).  
 — isobuttersäureäthylester (H 712; E I 337).  
 — isocapronsäure (E I 341).  
 — isocapronsäureäthylester (H 721;  
 E I 341).  
 — isocapronsäureäthylesteroxim (E I 341).  
 — isocapronsäureoxim (E I 341).  
 — isofenulasäuremethylester 295.  
 — isophthalsäure 617 (H 880, 881).  
 — isophthalsäuredichlorid 617.  
 Benzoylisopropylphenylglykolsäure-amid  
 (E I 120).  
 — nitril (H 280; E I 120).  
 Benzoyl-isovaleriansäure (E I 340).  
 — isovaleriansäureäthylester (H 717;  
 E I 340).  
 — isovanillinsäuremethylester (E I 189).  
 — kaffeesäure 295.  
 — kresotinsäure 134.  
 — kresotinsäureamid 136.  
 — kresotinsäureamidoximbenzoat (H 224,  
 231).  
 — lävulinsäureäthylester (H 819, 821).  
 — malonaldehydsäureäthylesteraldimid 568.  
 Benzoylmalonsäure-äthylesternitril 607  
 (H 861; E I 418).  
 — diäthylester 607 (H 861; E I 418).  
 — diäthylester, Benzoat der Enolform 362.  
 — diäthylesterazin (E I 418).  
 — methylesternitril 607 (H 861; E I 418).  
 Benzoylmandelsäure-äthylester 116, 121  
 (E I 88).  
 — amid 123 (H 205; E I 90).  
 — benzoyloxymethylamid (H 205).  
 — menthylester (H 197, 203).  
 — methyramid (H 205).  
 — methylester 116, 121.  
 — nitril 124 (H 207; E I 91).  
 — propylamid 123.  
 Benzoyl-mercaptobenzamid 76.  
 — mesitylensäure (H 766, 767).  
 — methantricarbonsäuretriäthyl-  
 ester (E I 451).  
 — methenyldioxytetrazotsäure (H 662).  
 — methoxybenzamid 58 (H 93).  
 — methoxybenzoyloxymandelsäurenitril 349.  
 — methoxymandelsäurenitril 272 (H 410, 411;  
 E I 200).

- Benzoyl-methylnitrosäure 461.  
 — milchsäure 682 (H 959).  
 — naphthalincarbonsäure 546.  
 — naphthalindicarbonsäure 629.  
 — naphthalindicarbonsäuredimethylester 629.  
 — naphthalsäure 629.  
 — naphthalsäuredimethylester 629.  
 — naphthoesäure 546.  
 — naphthoesäureäthylester 546.  
 — naphthoesäurechlorid 546.  
 — naphthylbenzoesäure (E I 386).  
 Benzoylnitro-benzoylessigsäureäthylester 581 (H 831).  
 — mandelsäure (E I 93).  
 — mandelsäureäthylester (H 211).  
 — mandelsäureamid 125 (H 211; E I 92).  
 — mandelsäurenitril (H 212; E I 93).  
 — salicylsäure (E I 50).  
 — salicylsäuremethylester (H 118).  
 — salicylsäurenitril (E I 51).  
 — thiomandelsäureamid (E I 94).  
 — vanillinsäuremethylester (E I 194).  
 Benzoyl-nonylsäure 497 (H 724; E I 343).  
 — octylsäure 497.  
 — önanthsäure 496 (H 722; E I 342).  
 — oleanolsäure 201.  
 Benzoyloximino-phenylessigsäurebenzoyl-amidoxim 463 (H 661).  
 — phenylessigsäurenitril 458 (H 661).  
 — pinancarbonsäureamid (H 641).  
 — pinancarbonsäurenitril (H 642).  
 — tolylacetonitril 480.  
 Benzoyloxy- s. a. Oxybenzoyl-  
 Benzoyloxy-acetylbenzamid (H 94).  
 — atropasäureäthylester (H 306).  
 — atropasäurementhylester (H 307).  
 — atropasäurenitril (H 307; E I 135).  
 Benzoyloxybenzal-benzamid (H 94).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 522).  
 — malonsäurediäthylester 362.  
 — malonsäuremethylesternitril (H 521).  
 — malonsäurenitril (E I 259).  
 — propionsäureamid (E I 136).  
 — propionsäurenitril (H 310; E I 136).  
 Benzoyloxy-benzamid 59 (H 94, 167; E I 46).  
 — benzamidoximbenzoat (H 100, 142, 172).  
 Benzoyloxybenzoesäure 43, 94 (H 68, 157; E I 30, 70).  
 Benzoyloxybenzoesäure- s. a. Benzoylsalicylsäure-  
 Benzoyloxybenzoesäure-äthylester (H 75, 140, 160).  
 — anhydrid (H 85; E I 42).  
 — isomylester (H 76).  
 — methylester 47 (H 73, 159).  
 — phenylester (H 79).  
 Benzoyloxybenzonitril (H 97; E I 47).  
 Benzoyloxybenzoyl-benzamid (H 95).  
 — crotonsäureäthylester (H 972).  
 — crotonsäureäthylester 693.  
 — crotonsäurementhylester 693.  
 — essigsäureäthylester 677.  
 — mercaptodinaaphthylätherdicarbonsäuredimethylester 310, 311.  
 Benzoyloxybenzoyl-oximinodiphenylbuttersäuremethylester 709.  
 — oximinophenylchlorphenylbuttersäuremethylester 711.  
 — valeriansäure 686.  
 — zimtsäureäthylester (H 976).  
 — zimtsäurenitril (H 976).  
 Benzoyloxybenzylcyanid (H 189).  
 Benzoyloxybenzyliden- s. a. Benzoyloxybenzal-  
 Benzoyloxy-benzylidenmalonsäurediäthylester 362.  
 — carbomethoxyoxybenzoesäure (E I 177, 182).  
 — cyaninden (H 325; E I 143).  
 — cyanmethylylcyanzimtsäureäthylester (E I 287).  
 — cyanstilben (E I 160).  
 — cyanzimtsäure (E I 259).  
 — cyanzimtsäureäthylester (H 520, 522).  
 — cyanzimtsäuremethylester (H 521).  
 — cyclohexancarbonsäureamid (E I 4).  
 — cyclohexancarbonsäurenitril (E I 4).  
 — cyclopentancarbonsäureamid (E I 3).  
 — cyclopentancarbonsäurenitril (E I 3).  
 — dibenzoylbenzamid (H 95).  
 — dinitrophenylcrotonsäureäthylester (H 310; E I 138).  
 — diphenylessigsäure (H 341).  
 — dithiobenzoesäureäthylester 111.  
 — fluorenylideneessigsäureäthylester (H 366).  
 — formylbenzoesäuremethylester 676.  
 — formyltriphenylessigsäure (E I 482).  
 — indencarbonsäurenitril (H 325; E I 143).  
 — indoncarbonsäureäthylester (E I 469).  
 Benzoyloxymethyl-benzamid 136 (H 94).  
 — benzamidoximbenzoat (H 224, 231).  
 — benzoessäure 134.  
 — benzoessäureäthylester 141.  
 — benzonitril 129 (H 240).  
 — benzoylbenzamid (H 95).  
 — cyclohexancarbonsäureamid (E I 6, 7).  
 — cyclohexancarbonsäurenitril (E I 6, 7).  
 Benzoyloxy-methylenaphthylacetonitril 223.  
 — naphthoesäure 206, 208, 209, 212 (E I 148).  
 — naphthoesäureäthylester (H 332, 335).  
 — naphthoesäureamid 211, 217.  
 — naphthylacrylsäurenitril 223.  
 — nitronaphthylacrylsäureäthylester 222.  
 — phenylessigsäureäthylester 116, 121 (E I 88).  
 — phenylessigsäureamid 123 (H 188, 191, 205; E I 90).  
 — phenylessigsäurenitril 124 (H 189, 207; E I 91).  
 — phenylmaleinsäureäthylesternitril (H 520).  
 — phenylpropionsäureäthylester 154.  
 — phenylzimtsäurenitril (E I 160).  
 — stilbencarbonsäurenitril (E I 160).  
 — tolylessigsäurenitril (H 263; E I 116).  
 — zimtsäureäthylester 185.  
 Benzoyl-pelargonsäure 497 (H 724; E I 343).  
 — pelargonsäureäthylester 497.  
 — pentancarbonsäure (E I 341).  
 — pentancarbonsäureäthylester 495 (H 721).

- Benzoyl-phenacetylssigsäureäthylester (H 832—833).  
 — phenylglyoxyssäureamid (H 659).  
 — phenylglyoxyssäurenitril (E I 400).  
 — phenylmilchsäureäthylester 154.  
 — phenylmilchsäuremethylester 153, 154.  
 — phloroglucindicarbonssäurediäthylester 407.  
 — phloroglucindicarbonssäurediäthylester, Monomethyläther 407; Dimethyläther 408.  
 — phthalsäure (H 880).  
 — propancarbonsäure 488.  
 Benzoylpropionsäure 482 (H 696, 701; E I 330).  
 Benzoylpropionsäure-äthylester 485 (H 698, 701; E I 331, 333).  
 — amid (H 698).  
 — benzoylacrylsäureanhydrid (H 728).  
 — methylester (E I 333).  
 — methylamid vgl. 483.  
 — methylester 485 (H 698; E I 331).  
 — nitril (H 701).  
 — oxim 483 (H 698).  
 — semicarbazon 483.  
 Benzoyl-protocatechusäure (E I 188).  
 — protocatechusäuremethylester (E I 189).  
 — pyrogallolcarbonsäure 333.  
 — salicylamidoximbenzoat (H 100).  
 — salicylsalicylsäure (E I 41).  
 — salicylamid 59 (H 91, 94; E I 44, 46).  
 Benzoylsalicylsäure 43 (H 68, 971; E I 30).  
 Benzoylsalicylsäure-äthylester (H 75, 971).  
 — amidoximbenzoat (H 100).  
 — anhydrid (H 85; E I 42).  
 — isoamylester (H 76).  
 — methylester 47 (H 73, 971).  
 — nitril (H 97; E I 47).  
 — phenylester (H 79, 972).  
 Benzoyl-salol (H 79, 972).  
 — santonigsäureäthylester (H 319, 320, 321).  
 — senecosalicylsäure (E I 61).  
 — syringasäure 341.  
 — syringoylchlorid 346.  
 — terephthalsäure 617 (H 881).  
 — tetrahydrobenzoesäure 511.  
 — thiocarbaminylmercaptophenylssigsäure-äthylester (H 213).  
 — thiocarbaminylthiophenylpropionsäure-äthylester (H 258).  
 — thiocarbonylssigsäureäthylester (H 823).  
 — thioketencarbonsäureäthylester (H 823).  
 — thiosalicylsäureamid 76.  
 — tolhydroximsäureanisat (H 170).  
 — tolylglykolsäurenitril (H 263; E I 116).  
 — tricarballylsäuretriäthylester 659 (H 928).  
 — trimellitsäure (H 932).  
 — triphenylssigsäure (H 791).  
 — ursolsäure 203.  
 — uvitinsäure (H 885).  
 — valeriansäure 492 (H 716; E I 338).  
 — valeriansäure, Ester 492 (H 715, 716; E I 339).  
 — valeriansäuresemicarbazon 492 (E I 339).  
 Benzoyl-vanillinsäure 262 (H 396).  
 — vanillinsäureanhydrid 264.  
 — vanillinsäuremethylester (E I 189).  
 — vanilloylchlorid 264.  
 — veratroylssigsäureäthylester 760.  
 — vinylnaphthoesäuremethylester (H 786).  
 — xylylsäure (H 766, 767).  
 — zimtsäure (H 777; E I 370).  
 Benzylacetessigsäure 489 (H 710; E I 336).  
 Benzylacetessigsäure 489 (H 710).  
 Benzylacetessigsäure-äthylester 489 (H 710; E I 336).  
 — äthylestercarbonsäure (H 869).  
 — amid (H 711).  
 — methylester 489 (E I 337).  
 — methylester 489 (E I 336).  
 — nitril (H 711; E I 337).  
 — oxim (H 710).  
 Benzyl-acetoncarbonsäure 491 (H 712).  
 — acetonoxalsäureäthylester 571.  
 — acetylacetoncarbonsäure (H 822).  
 — acetylbernsteinsäurediäthylester (H 872).  
 — acetylglutarsäure (H 872).  
 — äpfelsäure (H 517).  
 Benzyläther-salicylsalicylsäure (E I 41).  
 — salicylsäure (H 66; E I 28).  
 — salicylsäuremethylester (E I 37).  
 — salicylsäuremethylester (H 72; E I 33).  
 — salicylsäurenitril (H 97).  
 Benzylanisoylhydroxylamin (H 171).  
 Benzylbenzoyl-essigsäureäthylester 529 (H 764; E I 362).  
 — essigsäuremethylester (E I 362).  
 — essigsäuremethylester (H 764).  
 — isobornsteinsäuremethylesternitril (H 886).  
 — isobornsteinsäurenitril (H 886).  
 — malonsäuredinitril (H 885).  
 — propionsäure 532 (H 760).  
 Benzylbrenztraubensäure 484 (H 699; E I 331).  
 Benzylbrenztraubensäure-oxim (H 699).  
 — semicarbazon (E I 331).  
 — thiosemicarbazon 484.  
 Benzyl-camphercarbonsäurenitril (H 745).  
 — chlorbenzoylprotonsäure 542.  
 — chlorbenzoylssigsäureäthylester 529.  
 — cyanbenzylketon (H 762; s. a. H 24, 576).  
 — cyancampher (H 745).  
 — cyanocyclohexanon 508.  
 — cyanocyclohexanonsemicarbazon 508.  
 — cyclohexandioldicarbonssäuredimethylester 639.  
 — cyclohexanoncarbonylnitril 508.  
 — fluorenoxalylsäureäthylester (E I 385).  
 — fluorenylgyoxyssäureäthylester (E I 385).  
 — glycerinsäure 288.  
 — glykolsäure 152 (H 256; E I 111).  
 — glyoxyssäure 471 (H 682; E I 324).  
 — hydracrylsäure 164 (H 268).  
 Benzyliden- s. a. Benzal-.  
 Benzylidenacetessigsäure-äthylester 503 (H 731; E I 346).  
 — methylester 503 (H 733; E I 346).

**Benzyliden- s. a. Benzal-**

- Benzyliden-acetoncarbonsäure 504.  
— acetophenoncarbonsäure 538 (E I 371).  
— äthoxalylpropionsäureäthylester 612.  
— benzoylcyanpropionsäuremethylester 625.  
— benzoylessigsäurementhylester 538 (E I 371).  
— bisbenzoylmandelsäureamid 123.  
— bismandelsäureamid 122.  
— bismandelsäurenitril 124 (H 207; E I 91).  
Benzylidenbrenztraubensäure 498 (H 725; E I 343).  
Benzylidenbrenztraubensäure-äthylester 499.  
— äthylimid 499.  
— dibromid 484 (E I 332).  
— dibromidmethylester 484.  
— isocamylimid 499.  
— methylester 499.  
— nitril 499 (H 725; E I 344).  
— oxim (E I 344).  
— semicarbazon 499 (E I 344).  
Benzyliden-cyclopentanoneessigsäurepropionsäure 615.  
— formylpropionsäureäthylester 503.  
— hippursäure 471 (H 683).  
— hippursäureäthylester (H 684).  
— hippursäureamid (H 684).  
— hippursäuremethylester 472.  
— lävulinsäure 506 (H 735; E I 347).  
— mandelsäureamid 123 (H 204).  
— methoxymandelsäureamid (H 411).  
— tetrahydroanemonensäure 615.  
Benzyl-indenoxalylsäureäthylester 544.  
— indenylglyoxylsäureäthylester 544.  
— isovalerylacetessigsäureäthylester 573.  
— kresotinsäure (H 349).  
— lävulinsäure 492 (H 715, 716; E I 339).  
— malonaldehydsäureäthylester 486 (E I 333).  
— mandelat 122.  
— mandelatschwefelsäure 122.  
— mandelsäure 227 (H 347; E I 155).  
— mercaptobenzoesäure (E I 55).  
— mercaptomethylzimtsäure 190.  
— mercaptostyrylacrylsäure (H 325).  
— mercaptozimtsäure (H 305).  
— milchsäure 164 (H 268, 270; E I 117).  
— milchsäureäthylester 166.  
— nitrobenzoylmalonsäurediäthylester (H 885).  
— oxalesigsäurediäthylester (H 864; E I 419).  
Benzyl-oxo-benzoesäure 41, 93 (H 66; E I 28, 70).  
— benzoesäureäthylester 96.  
— benzoesäurementhylester (E I 37, 73).  
— benzoesäuremethylester (H 72; E I 33, 71).  
— benzonitril (H 97, 168).  
— benzoylchlorid (E I 77).  
— naphthoesäure (E I 147).  
— naphthoesäurementhylester (E I 148).  
— terephthalsäure (H 506).  
— zimtsäure 179.  
— zimtsäuremethylester 180.  
Benzylphenacyl-cyaneessigsäure (H 886).  
— cyaneessigsäuremethylester (H 886).  
Benzylphenacyl-essigsäure 522 (H 769).  
— malonsäuremethylesternitril (H 886).  
— malonsäurenitril (H 886).  
Benzyl-propionylpropionsäureäthylester (H 721).  
— salicylat 51 (H 80; E I 38).  
— salicylsäure 41, 226 (H 66, 346; E I 28).  
— salicylsäuremethylester 226.  
— syringasäure 341.  
— syringasäureamid 346.  
— syringasäureanhydrid 345.  
— syringasäuremethylester 343.  
— syringoylacetesäureäthylester 764.  
— syringoylchlorid 345.  
— syringoylessigsäureäthylester 747.  
— tartronsäure (H 515).  
— tetraloncarbonsäureäthylester 543.  
— thiosalicylsäure (E I 55).  
— toluyllessigsäureäthylester 533.  
— toluylpropionsäure (E I 366).  
Berberinsäure (H 418).  
Bernsteinsäure-biscarbomethoxyphenylester (H 73).  
— biscarboxyphenylester 43 (H 68; E I 30).  
— bismethylcarboxyphenylester (H 222, 228, 234).  
Berylliumsalicylat 33.  
Betaerythrin (H 430).  
Betapikroerythrin (H 430).  
Betolon 122.  
Betol 53 (H 80; E I 38).  
Betorcinol-carbonsäure 285.  
— carbonsäureäthylester 286.  
— carbonsäuremethylester 285 (H 430; E I 209).  
— carboylbetorcinolcarbonsäure, Methyläther 286 (H 430).  
— carboylorsellensäure, Erythritäther (H 430).  
Betulindianisat 98.  
Bicyclo-nonadienoncarbonsäure (H 708).  
— nonandiondicarbonsäuredimethylester (E I 439).  
— nonandiontetra-carbonsäuredimethylester (E I 455).  
— nonandiontetra-carbonsäuretetramethylester 667 (E I 455).  
— octanonpentacarbonsäure 669.  
— pentanontricarbonsäuretriäthylester 654.  
— pentanontricarbonsäuretrimethylester 654.  
Biliansäure vgl. 661.  
Bilisoidansäure vgl. 666.  
Bindondicarbonsäure (H 933).  
Bis- s. a. Di-  
Bis-acetaminocinnamoylserin 475.  
— acetaminocyclohexandicarbonsäure-diäthylester (H 897).  
— acetaminocyclohexandicarbonsäure-diäthylester (H 897).  
— acetaminophenylpropionylserin 475.  
— acetoxythiobenzoyldisulfid (E I 60).  
— acetylcarbäthoxymethylenacenaphthen (H 921).

- Bis-acetylcarboxymethylenacenaphthen,**  
 Diäthylester (H 921).  
 — acetylglykolyloxybenzoesäure (E I 174).  
 — acetylsalicylperoxyd 55.  
**Bisäthoxyphenyl-essigsäure** (H 445).  
 — essigsäureäthylester (H 445).  
 — essigsäuremethylester (H 445).  
 — malonsäurediäthylester (H 566).  
 — malonsäuredimethylester (H 566).  
**Bis-äthylaminocyclohexandiencarbonsäure-**  
 diäthylester (E I 436).  
 — äthyliminocyclohexandicarbonsäure-  
 diäthylester (E I 436).  
 — aminocyancinnamoyldimethylsulfid 735.  
 — aminomethoxycinnamoyldimethyl-  
 sulfid 753.  
 — aminomethyleycinnamoyldimethyl-  
 sulfid 735.  
 — anisoylaminoäthan (H 165).  
**Bisanthrylaeochinon-carbonsäure** (E I 410).  
 — dicarbonsäure (E I 447).  
**Bis-benzaminocyclohexandiencarbonsäure-**  
 diäthylester (H 897).  
 — benzaminomethoxycinnamoyläthylen-  
 diamin 679.  
 — benziminocyclohexandicarbonsäure-  
 diäthylester (H 897).  
 — benzoyloxymethylenphenylendiessigsäure-  
 diäthylester 394.  
 — benzoylsalicylaminomethyläther (H 92).  
**Bisbenzylsyringoyl-bernsteinsäurediäthyl-**  
 ester 776.  
 — fumaräurediäthylester 776 Anm.  
 — maleinsäurediäthylester 776 Anm.  
**Bisbrombenzoyl-hederagenin** 307.  
 — hederageninmethylester 308.  
 — isophthalsäure 648.  
 — propionsäureäthylester (E I 401).  
 — terephthalsäure 647.  
**Bisbromisovalerylalicylamid** (E I 46).  
**Bisbromphenyläpfelsäuredinitril** (H 529).  
**Biscampherylidencetyl-acetessigsäureäthyl-**  
 ester (E I 452).  
 — malonsäurediäthylester (E I 453).  
**Biscampherylidemethyl-allylessigsäureäthyl-**  
 ester 581.  
 — bernsteinsäurediäthylester 640.  
 — capronsäureäthylester 580.  
 — propionsäureäthylester 579.  
 — valeriansäureäthylester 580.  
**Biscamphorformenamincarbonsäure** (H 799).  
**Biscarbäthoxybenzylidenhydrazin** 465.  
**Biscarbäthoxyoxy-benzoesäure** (E I 189).  
 — benzoylchlorid (E I 192).  
 — benzoylcyanid (E I 484).  
 — cinnamoylchlorid 297.  
 — dihydroterephthalsäurediäthylester  
 (H 542).  
 — methylbenzoesäure (E I 202).  
 — phenylglyoxylsäurenitril (E I 484).  
 — terephthalsäurediäthylester (H 557).  
**Biscarbäthoxyphenylmercaptoacetone** (E I 59).  
**Biscarbomethoxybenzhydryldisulfid** (E I 154).  
**Biscarbomethoxyoxy-benzoesäure** (E I 195).  
 — benzoesäurenitrocarboxyphenylester  
 (E I 178).  
 — benzoylchlorid 267 (H 382; E I 195).  
 — benzoyloxybenzoesäure (E I 195).  
 — cinnamoylaacetessigsäureäthylester 754.  
 — cinnamoylchlorid 293, 294, 296 (E I 213).  
**Biscarbomethoxyoxymethylbenzoesäure**  
 (E I 202).  
**Biscarbomethoxyoxymethylbenzoesäure-**  
 carbomethoxyoxymethylcarboxyphenyl-  
 ester (E I 204).  
 — carbomethoxyoxymethylformylphenyl-  
 ester (E I 202).  
 — carboxyphenylester (E I 203).  
 — oxymethylcarboxyphenylester (E I 204).  
**Biscarbomethoxyoxy-methylbenzoylchlorid**  
 (E I 204).  
 — zimtsäure 293, 294 (E I 212).  
 — zimtsäureäthylester (E I 213).  
 — zimtsäuremethylester (E I 213).  
**Biscarboxyanthrachinonylmercapto-**  
 anthracen 743.  
 — anthrachinon 743.  
**Biscarboxybenzhydryldisulfid** (E I 154).  
**Biscarboxybenzoyl-benzophenon** (H 933).  
 — diphenyl (E I 446).  
 — malonsäure (H 942).  
 — phenyldisulfid (E I 471).  
 — terephthalsäure 668.  
**Biscarboxybenzylacetessigsäureäthylesterdini-**  
 tril (H 933).  
**Biscarboxyphenacylindandion** (E I 454).  
**Biscarboxyphenyl-acetylisobuttersäureäthyl-**  
 esterdinitril (H 933).  
 — mercaptoacetone (E I 55).  
 — mercaptoanthrachinon (E I 56).  
 — mercaptoenzochinon 73.  
 — mercaptoenzol 71, 88.  
 — mercaptonaphtalin 88.  
 — mercaptoperylenchinon 73.  
 — sulfonbenzol 71.  
**Bis-carboxystyryläther** (H 308).  
 — chloracetylsalicylamid (E I 46).  
 — chloranisalhydrazin (H 175).  
 — chlorcarboxybenzoylperylene 652.  
 — chlorcyanbenzylacetessigsäureäthylester  
 660.  
 — chlorindonyläthantetracarbonsäuretetra-  
 äthylester (H 942).  
**Bischlormethylbenzoyl-isophthalsäure** 649.  
 — isophthalsäuredimethylester 649.  
 — terephthalsäure 648, 649.  
 — terephthalsäuredimethylester 648, 649.  
**Bis-chloroxindonyläthantetracarbonsäure-**  
 tetraäthylester (H 942).  
 — chlorphenylketipinsäuredinitril 640.  
 — cumarinsäure 400.  
 — cumarinsäuredimethyläther 400.  
 — cumarinsäuredimethylätherdimethylester  
 400.  
 — cumarsäure 400, 401 (H 570).  
 — cumarsäuredimethyläther 401 (H 570).

- Bis-cumarsäuredimethylätherdimethylester** 401.  
 — cyananthrachinonylmercaptoanthrachinon (H 495).  
 — cyanbenzoylacetylaceton (H 453).  
**Biscyanbenzyl-acetessigsäureäthylester** (H 933).  
 — diselenid (H 220).  
 — disulfid 143 (H 219, 233).  
 — sulfid 127, 143 (H 219, 233, 241).  
**Bisdibromoxybenzoylterephthalsäure** 774.  
**Bisdichlorbenzoyl-isophthalsäure** 648.  
 — isophthalsäuredimethylester 648.  
**Bisdichlorphenylmercapto-benzoyl-anid** 464.  
 — phenylacetoneitril 464.  
 — phenyllessigsäureäthylester 464.  
**Bisdiketohydrindendiessigsäurediäthylester** 664.  
**Bisdimethoxy-benzoyloxybenzoylbernsteinsäurediäthylester** 776.  
 — carbomethoxybenzoylcyclohexanon (H 1050).  
 — phenylfulgensäure (H 588).  
 — phenylketipinsäuredinitril 775.  
**Bisdimethylbenzoyl-benzoldicarbonssäure** 649.  
 — isophthalsäure 649.  
 — terephthalsäure 649.  
**Bis-dinitro-cyanphenylsulfid** (H 134).  
 — dioxy-carbäthoxynaphthylbenzyläther (E I 266).  
 — dioxymethylphenyllessigsäure (H 565).  
 — dioxyphenyllessigsäure (H 565).  
 — dioxyphenylfluorencarbonssäure (H 575).  
 — diphenylcarbäthoxyäthyläther (E I 156).  
 — diphenylcarboxyäthyläther (E I 156).  
 — diphenylglykolsäure 246 (E I 172).  
 — indandionacetophenoncarbonssäure (E I 453).  
 — isopropylphenylglykolsäure (H 353).  
**Bismethoäthyl- s. Diisopropyl-.**  
**Bismethoxybenzal- s. s. Dianisal-.**  
**Bismethoxybenzal-acetondicarbonssäuredimethylester** (H 1046).  
 — lävulinsäure (E I 497).  
**Bismethoxybenzaminocinnamoyläthylendiamin** 679.  
**Bismethoxybenzoyl- s. s. Dianisoyl-.**  
**Bismethoxy-benzoylharnstoff** (H 166).  
 — benzoylhydrazin (H 175).  
 — benzoylisophthalsäure 774.  
 — benzoylterephthalsäure 774.  
 — carboxystyryldisulfid (E I 214).  
 — oxycarbomethoxynaphthylbenzyläther (E I 266).  
 — phenacylessigsäure (H 1033).  
**Bismethoxyphenyl-acetonitril** 313 (E I 217).  
 — butadiencarbonssäure (vgl. H 452).  
 — butylencarbonssäure (vgl. H 449).  
 — cyanocyclohexanoncarbonssäuremethylester 768.  
 — cyclohexanoncarbonssäuredimethylester 768.  
 — essigsäure (H 445; E I 217).  
 — essigsäuremethylester (H 445).  
**Bismethoxyphenyl-fulgensäure** (H 572).  
 — ketipinsäuredinitril 772, 773.  
 — malonsäurediäthylester (H 566).  
 — malonsäuredimethylester (H 566).  
 — propionylhydrazin (H 242).  
**Bismethoxythiobenzoyldisulfid** 111 (H 187; E I 81).  
**Bismethyl-aminocyclohexandiencarbonssäure-diäthylester** 632 (E I 436).  
 — carboxybenzoylphenyldisulfid (E I 474).  
 — iminocyclohexandicarbonssäurediäthylester 632 (E I 436).  
 — mercaptobenzoessäure (H 383).  
 — mercaptobenzoyläthylendiamin 75.  
 — mercaptostilbencarbonssäure-dimethylester (H 569).  
**Bismutum subgallicum** 338 (H 477; E I 237).  
 — subsalicilicum 35 (H 61; E I 26).  
**Bismutylphenylglycerincarbonssäures Natrium** 389.  
**Bisnaphthylphthalidyläther** (H 783).  
**Bisnitrobenzoyl-bernsteinsäurediäthylester** (H 915).  
 — indencarbonssäureäthylester 593.  
 — malonsäurediäthylester (H 912).  
 — oxythiobenzoessäureäthylester 257.  
 — oxythiobenzoessäurebutylester 257.  
 — oxythiobenzoessäuremethylester 256.  
**Bisnitro-benzylacetessigsäureäthylester** 534 (H 771).  
 — benzylacetondicarbonssäurediäthylester (H 887).  
 — benzylacetylmalonsäurediäthylester 623.  
 — phenoxyanthrachinondicarbonssäure 773.  
 — phenylacetylbuttersäureäthylester 534.  
 — phenylbisoxycarbomethoxynaphthyläthan 403.  
**Bisnitroso-cyclohexanoncarbonssäureäthylester** (H 602).  
 — cyclopentanoncarbonssäureäthylester (H 598).  
 — methylcyclopentanoncarbonssäureäthylester (H 606).  
 — methylcyclopentanoncarbonssäuremethylester (H 605).  
**Bisoxalphenyldiselenid** (E I 459).  
**Bisoxo-carboxyhydrindyliden, Dinitril** (H 921).  
 — cyanhydrindyliden (H 921).  
 — cyclopentylacetessigsäureäthylester (H 857).  
 — cyclopentylacetessigsäureäthylestersemi-carbazon (H 857).  
 — indenyllessigsäure (H 841).  
 — indenylmalonsäuredinitril (H 922).  
 — indenylmalonsäurenitril (H 922).  
 — methylcarboxycyclohexylpropan, Diäthylester (H 901—902).  
**Bisoxo-benzhydryldibenzylmalonsäure-diäthylester** 403.  
 — benzybernsteinsäure (H 568).  
 — benzyllessigsäure (H 447).  
 — carboxyanthrachinonyläthylen 775.  
 — carboxyindenyliden, Dinitril (H 921).



- Bisoxycarboxynaphthylketon** 769.  
 — carboxyphenylselenid 259.  
 — carboxystyryldisulfid (E I 214).  
 — cyanindenylden (H 921).  
 — dimethylphenylacetonitril 316.  
 — diphenylacetylhydrazin (E I 153).  
 — methoxybenzoylhydrazin 265.  
 — methoxycinnamoylphloroglucin 296.  
 — methoxyphenylmalonsäuredimethylester (H 588).  
 — methoxythiobenzoyldisulfid 266.  
**Bisoxymethyl-benzoesäure** 285.  
 — benzoldicarbonssäure vgl. 390.  
 — benzoyläthylendiamin (E I 95).  
 — cyclopropandicarbonssäurelacton vgl. 379.  
**Bisoxymethylenphenylendiessigsäurediäthylester** 637, 638.  
**Bisoxymethyl-isophtalssäure** vgl. 390.  
 — phenylendiessigsäure 390.  
 — phenylendiessigsäurediäthylester 390.  
 — terephthalsäure vgl. 390.  
**Bisoxynaphthoyl-hydrazin** (E I 149).  
 — resorcin (H 336).  
**Bisoxypheacetyl-äthylendiamin** (E I 82).  
 — hydrazin (H 209).  
**Bisoxypheacetyl-äthylendiamin** (H 446).  
 — butadiencarbonssäure, Dimethyläther (H 452).  
 — butandicarbonssäure (H 568).  
 — butylencarbonssäure, Dimethyläther (H 449).  
 — cyclobutandicarbonssäure 400 (H 571); s. a. Dicumarsäure.  
 — fluorencarbonssäure (H 456).  
 — malonsäurediäthylester 397.  
 — oxycarboxyphenylsulfoniumhydroxyd (H 388).  
 — oxymethylphenylacetonitril (H 534).  
 — propencarbonssäure 319.  
 — propionsäure (H 446).  
 — propionylhydrazin (H 242).  
**Bisoxythio-benzoyldisulfid** 78 (E I 60).  
 — naphthoyldisulfid (H 333).  
**Bisphenyl-benzoyläthylcyanessigsäuremethylester** 650.  
 — benzoylvinylcyanessigsäuremethylester 651.  
 — carboxyäthylsulfid (E I 110, 112).  
 — carboxyvinylsulfid (E I 134).  
 — carboxyvinylsulfid 186 (H 305; E I 135).  
 — chlorbenzoyläthylcyanessigsäuremethylester 651.  
 — mercaptoanthrachinondicarbonssäure 773.  
 — mercaptoanthrachinondicarbonssäure 772.  
 — mercaptophenylsulfid (H 666).  
 — Bissalicylaminomethan (H 90).  
**Bistetrahydro-naphthoylbenzoldicarbonssäure** 650.  
**Bisthioanisoyldisulfid** 111 (H 187; E I 81).  
**Bistolylmercapto-anthrachinoncarbonssäure** (E I 510).  
 — anthrachinondicarbonssäure 773.  
 — anthrachinondicarbonssäure 772.
- Bistolylloxycarbomethoxynaphthylmethylester** (E I 227).  
**Bistriacetyl-galloyl-äthylenglykol** (E I 244).  
 — trimethylenglykol (E I 244).  
**Bis-trimethoxybenzoylhydrazin** 347.  
 — trinitrophenylacetessigsäureäthylester (H 766).  
 — trioxyphenylpropionsäure (H 587).  
 — triphenylmethylacetessigsäureäthylester 555 (H 792).  
**Bordisalicylsäure** und ihre Salze 33, 34 (H 60; E I 25).  
**Borneol-carbonsäure** 20 (H 35).  
 — carbonssäure, Acetat (H 36).  
 — carbonssäureäthylester 20.  
 — essigsäure (E I 17).  
 — propionsäure 23.  
**Bornylsalicylat** 50 (H 76).  
**Borsäure-salicylsäureanhydrid** (H 85; E I 43).  
 — tricarboxyphenylester (E I 31).  
**Bor-trisalicylat** (H 85; E I 43).  
 — trisalicylsäure (E I 31).  
**Boeswellinsäuren** 204.  
**Brasilinsäure** (H 1042).  
**Brasilinsäuredimethylester** (H 1043).  
**Brenzanthropocholoidansäure** vgl. 573.  
**Brenzcatechincarbonssäure** 248, 260 (H 375, 389; E I 173, 187); s. a. (2,3)-Dioxybenzoesäure, Protocatechusäure.  
**Brenzcatechin-carbonsäureamid** (E I 175).  
 — carbonssäuremethylester (E I 174).  
 — dicarbonssäure 383, 384 (H 543, 552, 554; E I 276).  
**Brenz-chinovasäure** 197.  
 — chinovasäuremethylester 198.  
 — choloidansäure vgl. 658.  
 — ciloidansäure vgl. 665.  
 — desoxybiliansäure vgl. 574.  
 — isodesoxybiliansäure vgl. 574.  
 — isolithobiliansäure vgl. 498.  
 — lithobiliansäure vgl. 498.  
 — solannellsäure vgl. 665.  
 — stadensäure vgl. 498.  
**Bromacetophenon-carbonsäure** (H 693).  
 — dicarbonssäure (H 864).  
**Bromacetoxy-benzoesäure** 64 (H 68, 108, 178).  
 — benzonitril (H 179).  
 — methylbenzoesäure (E I 103).  
 — naphthochinonylvinyglyoxylsäuremethylester (E I 507).  
 — naphthoesäure 215.  
 — naphthoesäureamid 215.  
**Bromacetyl-benzoesäure** (H 693).  
 — carbäthoxymethylnaphthochinon (H 879).  
 — isophthalsäure (H 864).  
 — salicylsäure 64 (H 68, 108).  
 — salicylsäurenitril (H 107, 109).  
 — vanillinsäure (H 401).  
 — vanillinsäurenitril 265.  
**Bromäthoxy-benzamid** (E I 45).  
 — benzoesäure (H 65, 156).  
 — benzoesäureäthylester (H 159).  
 — benzoesäuremethylester 95 (E I 32).

- Bromäthoxy-dibromacetoxyphenylpropionsäuremethylester (H 426).  
 — dibromoxyphenylpropionsäure (H 425).  
 — dioxopentanthrentetrahydriddicarbon-säurediäthylester (H 1044).  
 — methoxyphenylpropionsäure (H 425).  
 — phenylpropionsäure (H 324).  
 — zimtsäure 176 (vgl. H 293).  
 — zimtsäureäthylester 185.
- Bromäthyläthersalicylsäure-amid (E I 45).  
 — methylester (E I 32).
- Bromäthyl-anisamid (H 165).  
 — benzoyleessigsäureäthylester 489.  
 — methoxybenzamid (H 165).  
 — salicylamid (E I 45).
- Bromallyloxybenzoessäure 104.
- Bromanisoyl-benzoessäure (H 971).  
 — oxymethylpropiophenon 98.  
 — propionsäure 681 (H 959).
- Bromanissäure 103 (H 177).
- Bromanissäure-äthylester (H 178).  
 — amid (H 178).  
 — methylester (H 178).  
 — nitril 104.
- Bromanisyliden-brenztraubensäure 689.  
 — brombrenztraubensäure 689.  
 — brombrenztraubensäuremethylester 689.
- Brom-anthrachinoncarbonsäure 585, 586 (E I 404).  
 — benzal-brenztraubensäure 499.  
 — benziminomethoxyhydrozimtsäure (E I 463).  
 — benzobenzanthroncarbonsäure 554.  
 — benzoessäurebenzoylacrylsäureanhydrid 501.  
 — benzophenoncarbonsäure 519, 520 (H 751; E I 359).  
 — benzophenoncarbonsäure, Ester 520.  
 — benzophenondicarbonsäure 618.
- Brombenzoyl-acrylsäure 502.  
 — ameisensäure (H 663).  
 — benzoessäure 519, 520 (H 751; E I 359).  
 — benzoessäure, Ester 520.  
 — buttersäureäthylester 489.  
 — cyanid (H 663, 664; E I 315).  
 — essigsäureäthylester (E I 324).  
 — formhydroxamsäure 463.  
 — formhydroxamsäure, Diacetylderivat 463.  
 — oximinophenyllessigsäureäthylester (H 664).  
 — propionsäure 483 (H 698; E I 331).  
 — propionsäuremethyliamid 483.  
 — propionsäureoxim 483.  
 — salicylamid (E I 49).
- Brom-benzylacetessigsäureäthylester 489.  
 — benzylbromphenacylmalonsäure (E I 423).  
 — bicyclononandiontetracarbonsäuretetra-methylester 667.  
 — bromcatechin-carbonsäure (E I 175).
- Brombrom-anisylidenbrenztraubensäure 689.  
 — anisylidenbrenztraubensäuremethylester 689.  
 — benzylacetessigsäureäthylester (H 711).  
 — benzylacetylglutarsäure, Anhydroverbin-dung (H 873).  
 — benzyläsvulinsäure (H 715).
- Brombromdimethoxy-benzoylacrylsäure 733.  
 — benzoylacrylsäureäthylester 734.  
 — benzoylacrylsäuremethylester 733.  
 — benzoylbrenztraubensäure 752.  
 — benzoylpropionsäure 729.  
 — benzoylpropionsäureäthylester 729.  
 — benzoylpropionsäuremethylester 729.
- Brombrommethoxybenzyliden-brenztrauben-säure 688.  
 — brenztraubensäuremethylester 688.
- Brombromphenylbenzoyläthyl-cyanessigsäure-methylester 623.  
 — malonsäuredimethylester 623 (E I 125).  
 — malonsäuremethylesteramid 623.
- Brombromphenylchlorbenzoyläthylcyanessig-säuremethylester 623.
- Brombutyrylsalicylsäure 42.
- Bromcamphercarbonsäure 445 (H 647; E I 308, 309).
- Bromcamphercarbonsäure-amid (E I 308).  
 — bromid 445.  
 — isoamylester (H 648).  
 — methylester (H 647).  
 — nitril (H 648).
- Brom-campheroxalsäure (H 801).  
 — campherylessigsäure (E I 310).  
 — carbäthoxybenzoylfluoren (E I 385).
- Bromcarboxy-benzoylindandion 628.  
 — benzylhydrindon (E I 375).  
 — methylmercaptomethylbenzoessäure 128.  
 — methylmercaptonaphthoesäure 209.  
 — naphthylthioglykolsäure 209.  
 — phenylglyoxylsäure 606.
- Brom-carminonmethylätherdicarbonsäure-dimethylester (H 1041).  
 — chlorsulfoxycampher 440.  
 — cinnamoylameisensäure 499.  
 — cinnamoylameisensäuremethylester 499.  
 — coccin (E I 523).  
 — cumarsäure 176.  
 — cumarsäureessigsäure (H 293).
- Bromcyan-anthrachinon (E I 404).  
 — bromcatechinmethyläther (E I 192).  
 — campher (H 648).  
 — carvomenthon (H 627; E I 299).  
 — dihydrocarvon (E I 641).  
 — phenol (H 109, 178).  
 — veratrol 265 (E I 193).
- Bromcyclo-hexadienolcarbonsäureäthylester (H 630).  
 — hexanoldicarbonsäure (H 459).  
 — hexanoncarbonsäureäthylester (H 602).  
 — hexenoncarbonsäureäthylester (H 630).
- Brom-deamotroposantonigensäure (H 323).  
 — desoxybenzoincarbonsäuremethylester (E I 361).  
 — diacetoxybenzoessäure (H 400).  
 — diacetylprotocatechusäure (H 400).  
 — diäthylbrombenzylacetessigsäureäthyl-ester (H 723).  
 — dibenzoylessigsäureäthylester (H 831).  
 — dibenzoylisophthalsäure 648.  
 — dicarbäthoxymethylinaphthochinon (H 909, 1031).  
 — dichloracetylisophthalsäure (H 864).

- Brom-dichlorovinylthiosalicylsäure (H 133).  
 — dihydrosalicylsäureäthylester (H 630).  
 — diketohydrindencarbonsäureäthylester (H 824; E I 398).  
 — diketohydrindylindoncarbonsäure (H 891).  
 Bromdimethoxy-benzalmonsäureäthylester  
 — esternitril (H 562).  
 — benzoessäure 250, 254, 258, 265 (H 387, 400; E I 192).  
 — benzoessäuremethylester 255, 265 (H 400, 401).  
 — benzonitril 265 (E I 193).  
 Bromdimethoxybenzoyl-acrylsäure 733.  
 — acrylsäureäthylester 733.  
 — acrylsäureäthylester, dimerer vgl. 733.  
 — acrylsäuremethylester 733.  
 — brenztraubensäure 751.  
 — brenztraubensäureäthylester 752.  
 — brenztraubensäuremethylester 752.  
 — brombrenztraubensäure 752.  
 — propionsäure 729.  
 — propionsäuremethylester 729.  
 Bromdimethoxy-carboxyphenyllessigsäure 387.  
 — carboxyphenyllessigsäurenitril 387.  
 — cyanzimtsäureäthylester (H 562).  
 — diaacetoxymethylbenzoessäureäthylester (E I 485).  
 — diaacetoxymethylbenzoessäuremethylester (E I 485).  
 — formylbenzoessäure 721 (H 995; E I 485).  
 — homophthalsäure 387.  
 — homophthalsäurenitril 387.  
 — hydrozimsäure 279, 280 (H 425; E I 206).  
 — hydrozimsäuremethylester 281 (H 425).  
 — phenanthrencarbonsäure (H 451; E I 224).  
 — phenylbrenztraubensäure 724.  
 — phenylbuttersäure 287.  
 — phenyllessigsäure 269 (E I 198).  
 — phenylpropionsäure 279 (E I 206).  
 — phthalsäure 382.  
 — phthalsäuredimethylester 382.  
 Bromdimethyl-hicyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — cyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — phenylacetessigsäurenitril 493.  
 — phenylbenzoylbuttersäure (E I 368).  
 Bromdinitro-carboxyphenyläthylidenindandion 591.  
 — carboxyphenyläthylidenindandion, Methylester 591.  
 — cyanphenol (H 147).  
 — dioxybenzoessäure (H 383; E I 196).  
 — dioxybenzoessäuremethylester (H 383).  
 — oxybenzamid (H 147).  
 — oxybenzoessäure (H 148).  
 — oxybenzonitril (H 147).  
 — phenylacetessigsäureäthylester (H 700).  
 — phenyltartronsäurediäthylester, Nitrit (H 510).  
 — resoroylsäure (H 383; E I 196).  
 Bromdioxy-hydrindencarbonsäureäthylester 575 (H 824; E I 398).  
 — pentanthrendihydriddicarbonsäurediäthylester (H 910).  
 Bromdioxy-äthylbrombenzylglutarsäure, Dilacton (H 873).  
 — benzalmonsäureamidnitril (H 562).  
 — benzoessäure 254 (H 382, 387, 400, 406; E I 175, 179, 184, 192).  
 — benzoessäuremethylester (H 387, 400).  
 — cyanzimtsäureamid (H 562).  
 — dibenzylcarbonsäure 314, 315.  
 — dimethylbenzoessäure 287.  
 — dimethylbenzoessäureäthylester 287.  
 — isophthalsäure 384.  
 — methylnaphthochinoncarbonsäure (E I 504).  
 — naphthochinondicarbonsäure (E I 522).  
 — naphthylacetessigsäureäthylester (H 1007).  
 — naphthylmalonsäurediäthylester (H 565).  
 — zimtsäure (E I 214).  
 Bromdiphenyl-äthercarbonsäure (H 107).  
 — ätherdicarbonsäure 352.  
 — benzoylhutyronitril 551.  
 — cyclopropanoncarbonsäureäthylester 539.  
 Bromdiphenylbrenztraubensäuremethylester 537.  
 Bromdiphenyl-methylenbrenztraubensäure 539.  
 — methylenbrenztraubensäureäthylester 539.  
 — sulfidcarbonsäure (E I 60).  
 Brom-epicamphercarbonsäure (E I 307).  
 — fluorenoncarbonsäure (E I 370).  
 — fluorenoxalsäuremethylester 537.  
 — formylsalicylsäuremethylester 876.  
 — gallussäure 347 (H 489; E I 251).  
 — gallussäuretrimethyläther 347 (H 489).  
 — gentisinsäure (H 387; E I 184).  
 — gentisinsäure, Derivate (H 387).  
 — hemipinsäure 382.  
 — hemipinsäuredimethylester 382.  
 — homovanillinsäure (E I 198).  
 — homovanillinsäureäthylester (E I 198).  
 — homoveratrumsäure 269 (E I 198).  
 — hydrocumarsäure (H 243; E I 105).  
 — iminophenylpropionsäurenitril (H 681).  
 — iminotolylpropionsäurenitril (H 704).  
 Bromindonyl- s. a. Bromoxindonyl-.  
 Bromindonyl-acetessigester (H 829).  
 — cyanessigsäureäthylester (H 876).  
 — dicarbäthoxyglutaconsäurediäthylester (H 938).  
 — malonitril (H 876).  
 — malonsäurediäthylester (H 876).  
 Brom-isobutyloxydioxopentanthrentetrahydriddicarbonsäurediäthylester (H 1044).  
 — isohutyrylphenylacetnitril 493.  
 — isonitrophenyllessigsäurenitril (H 664).  
 — isopropylcyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 618).  
 — isopropylloxymethoxyphenylpropionsäure (H 425).  
 — isovalerylbromisovaleryloxybenzamid (E I 46).  
 — isovalerylsalicylamid 59.  
 — isovalerylsalicylsäure 43.  
 — kaffeesäure (E I 214).  
 — ketopinsäure (H 637).

- Brom-ketotetrahydrobenzoesäureäthylester (H 630).
- ketotetrahydrotoluylsäureäthylester (H 632).
- kresotinsäure (H 224, 232, 236; E I 100, 103).
- laccain (E I 490, 522).
- malophthalsäure (H 459).
- mandelsäure 125 (H 210).
- mentanoncarbonsäurenitril (H 627; E I 299).
- menthenoncarbonsäurenitril (H 641).
- mercaptobenzoessäure 77 (H 149).
- metasantonin (H 805, 806).
- Brommethoäthyl- s. Bromisopropyl-.
- Brommethoxyacetoxy-benzoessäure (H 401).
- benzoessäureäthylester 255.
- benzonitril 265 (E I 192).
- phenyllessigsäure (E I 196).
- Brommethoxybenzal- s. a. Bromanisyliden-, Brommethoxybenzyliden-.
- Brommethoxybenzal-benzoylpropionsäure (E I 476).
- malonsäure 362 (E I 260).
- malonsäureäthylesternitril (H 521).
- malonsäurediäthylester (E I 260).
- Brommethoxy-benzamid (H 178).
- benzaminoessigsäure (H 178).
- benzoessäure 63, 83, 84, 103 (H 108, 177; E I 66, 67).
- benzoessäureäthylester (H 178).
- benzoessäuremethylester (H 108, 178).
- benzonitril 104.
- benzophenoncarbonsäure (H 971).
- benzoylbenzoessäure (H 971).
- benzoylglycin (H 178).
- benzoyloxymethylpropiofenon vgl. 98.
- benzoylpropionsäure 681 (H 959).
- benzylcyanid (H 189).
- Brommethoxybenzyliden-brenztraubensäure 688, 689.
- brenztraubensäuredibromid 683.
- brenztraubensäuremethylester 688.
- brombrenztraubensäure 688.
- brombrenztraubensäuremethylester 688.
- malonsäure 362 (E I 260).
- Brommethoxy-benzylmalonsäure (E I 258).
- bromdimethoxybenzoylacrylsäuremethylester 751.
- carboxymethylmercaptobenzoessäure 256.
- carboxyphenylthioglykolsäure 256.
- chlorphenylzimsäurenitril (H 359).
- cyanzimsäureäthylester (H 521).
- dibromacetoxyphenylpropionsäuremethylester (H 426).
- dibromoxyphenylpropionsäuremethylester (H 425).
- diketomethylhydrindendicarbonsäuredimethylester (H 1041).
- Brommethoxydimethyl-benzoylpropionsäure 686.
- benzoylpropionsäureäthylester 686.
- hydrozimsäure 170.
- hydrozimsäureamid 170.
- phenylpropionsäure 170.
- Brommethoxy-dioxomethylhydrindendicarbonsäuredimethylester (H 1041).
- hydrozimsäure 150.
- hydrozimsäuremethylester 150.
- isophthalsäure (H 256).
- methoxyphenylpropionsäure 280 (H 425).
- methoxyphenylpropionsäuremethylester 281 (H 425).
- methylbenzoessäure (E I 98).
- methylbenzoessäuremethylester (E I 103).
- methylbenzophenoncarbonsäure (H 974).
- phenacylzimsäure (E I 476).
- Brommethoxyphenylbenzoyl-äthylmalonsäuredimethylester (E I 508).
- äthylmalonsäuremethylester (E I 508).
- cyclopropanedicarbonsäure (E I 512).
- cyclopropanedicarbonsäure, Ester (E I 513).
- vinylmalonsäuredimethylester (E I 511).
- Brommethoxyphenyl-brenztraubensäure (E I 463).
- dibenzoylbuttersäuremethylester (E I 500).
- dibenzoylcyclopropanedicarbonsäure (E I 500).
- essigsäure (H 189, 192; E I 82).
- essigsäureäthylester (E I 82).
- oxyäthylbenzylcyclopropanedicarbonsäuredimethylester (E I 282).
- propionsäure 195 (H 324).
- propionsäure 150.
- propionsäureamid (H 258).
- propionsäuremethylester 150.
- zimsäurenitril (H 359).
- Brommethoxy-salicylsäure 254.
- stillbenzophenoncarbonsäurenitril (H 359).
- triphenyllessigsäuremethylester (H 368).
- zimsäure 176, 178, 183 (H 293; E I 129).
- zimsäureäthylester 184.
- zimsäuredibromid 145, 147 (H 243, 247).
- methylester 176, 184.
- Brommethyl-benzophenoncarbonsäure 527 (E I 362).
- benzoylbenzoessäure 527 (E I 362).
- carboxyphenylthioglykolsäure 128.
- cumarinsäure 176.
- cumarsäure 176, 178 (H 293; E I 129).
- cyclohexadienolcarbonsäureäthylester (H 632).
- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 609).
- cyclohexanspirodicyclopentanondicarbonsäure 603.
- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 632).
- cyclopentenonisobuttersäure 438.
- cyclopropanoldicarbonsäure 326 (H 457).
- diphenyläthylcarbonsäure 136.
- isopropylcyclohexadiendionmalonsäurediäthylester 635 (H 903).
- methoäthylcyclohexadiendionmalonsäurediäthylester 635 (H 903).
- pentamethylenbicyclopentanondicarbonsäure 603.
- salicylsäure (H 232).
- sulfonbenzoessäure 109.

**Bromnaphthochinon-acetessigsäureäthylester** (H 879).  
 — essigsäureäthylamid (H 829).  
 — malonsäurediäthylester (H 909, 1031).  
**Bromnitro-acetoxyzimtsäure** 177.  
 — acetylcumarsäure 177.  
 — anissäure (H 183).  
 — anissäureäthylester (H 183).  
 — benzaldehydcyanhydrin (E I 94).  
 — benzoylessigsäure 470.  
 — benzoylmalonsäurediäthylester (H 862).  
 — cumarinsäure 177.  
 — cumarsäure 177.  
 — cumarsäureäthylester 177.  
 — cumarsäuremethylester 177.  
 — cyanphenol (H 121).  
 — dimethoxybenzoesäure (E I 194).  
 — dimethoxystilbencarbonsäure (H 449; E I 222).  
 — dioxybenzoesäure 256 (E I 179).  
 — dioxybenzoesäuremethylester (E I 180).  
 — mandelsäurenitril (E I 94).  
**Bromnitromethoxy-benzoesäure** (H 183).  
 — benzoesäureäthylester (H 183).  
 — diphenylcyanbuten 236.  
 — phenylbenzoylcyclopropandicarbonsäure-dimethylester (E I 513).  
 — phenylbenzoylcyclopropandicarbonsäure-methylester (E I 513).  
 — phenylpropionsäure (H 244).  
 — zimtsäureäthylester 186.  
**Bromnitrooxy-acetoxymethoxybenzoesäure** (E I 179).  
 — benzoesäure 69 (H 121; E I 52).  
 — fluorencarbonsäure (H 355).  
 — methylbenzoesäure (H 217; E I 104).  
 — naphthylcrotonsäure 227.  
 — naphthylpropencarbonsäure 227.  
 — phenyllessigsäurenitril (E I 94).  
 — toluylsäure (H 217).  
 — zimtsäure 177.  
**Bromnitrophenyl-benzoyläthylmalonsäure-diäthylester** (E I 426).  
 — benzoyläthylmalonsäuredimethylester (E I 425).  
 — benzoylpropandicarbonsäurediäthylester (E I 426).  
 — benzoylpropandicarbonsäuredimethylester (E I 425).  
 — breztraubensäureäthylester 478.  
 — milchsäure (H 254, 258).  
**Bromnitro-resorcylsäure** 256 (E I 179).  
 — resorcylsäuremethylester (E I 180).  
 — salicylsäure 69 (H 121; E I 52).  
 — salicylsäureäthylester 69.  
 — salicylsäurechlorid (H 121).  
 — salicylsäurenitril (H 121).  
 — salicylsäurephenylester (H 121).  
 — salol (H 121).  
 — tetramethoxystilbencarbonsäure 397.  
 — trimethoxystilbencarbonsäure (H 528; E I 263).  
 — veratrumssäure (E I 194).  
**Bromopiansäure** 721 (H 995; E I 485).  
**Bromopiansäure-äthylester** (E I 485).  
 — amid (H 995; Oxim (H 995)).

**Bromopiansäure-chlorid** (H 995).  
 — methylester (H 995; E I 485).  
**Bromorcincarbonensäure** 287.  
**Bromoximinophenyl-essigsäure** (H 663, 664).  
 — essigsäureäthylester (H 664).  
 — essigsäurenitril (H 664).  
**Bromoxodimethylphenylhexandicarbonsäure-diäthylester** 612.  
 — dimethylester 612.  
**Bromoxo-diphenylpropencarbonsäure** 539.  
 — fencholensäure 438.  
**Bromoxoindenyl- s. a. Bromindonyl-  
 Bromoxoindenyl-acetessigsäureäthylester** (H 829).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 876).  
 — malonsäurediäthylester (H 876).  
 — malonsäuredinitril (H 876).  
 — propylentetracarbonsäuretetraäthylester (H 938).  
**Bromoxophenylcaprylsäure** (H 722).  
**Bromoxy-äthoxydibenzylcarbonsäure** (E I 218).  
 — äthoxyoxopentanthrendihydriddicarbon-säurediäthylester (H 1044).  
 — äthylbenzoesäurehydrazid 160.  
 — äthylbenzoesäureisopropylidenhydrazid 160.  
 — anthrachinoncarbonsäurenitril (E I 495).  
**Bromoxybenzoesäure** 63, 83, 84, 103 (H 107, 144, 177; E I 48, 66, 79).  
**Bromoxybenzoesäure- s. a. Bromsalicylsäure-  
 Bromoxy-benzoesäureäthylester** (H 145, 178).  
 — benzoesäuremethylester (H 144, 178).  
 — benzonitril (H 178).  
 — benzonorcarenicarbonsäure (H 326).  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 470).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 470).  
 — benzylbernsteinsäure 358.  
 — benzylidenbuttersäure 190.  
 — brommethoxyphenylpropionsäure 281.  
 — cyananthrachinon (E I 495).  
 — cyclopentylbernsteinsäure (E I 229).  
 — dihydrotoluylsäureäthylester (H 632).  
 — dimethoxybenzoesäure 335, 347.  
 — dimethoxybenzoesäuremethylester (E I 251).  
 — dimethoxymethylbenzophenoncarbon-säure 758.  
 — dimethoxymethyldiphenylmethancarbon-säure 371.  
 — dimethyltriphenyllessigsäure (H 370).  
 — diphenylcrotonsäure (E I 164).  
 — fluorencarbonsäure (H 355).  
 — formylbenzoesäuremethylester 676.  
 — hexahydrophthalsäure (H 459).  
 — hydrozimtsäure 146, 149.  
 — indoncarbonsäureäthylester (H 824; E I 395).  
 — isobutylxyoxopentanthrendihydriddi-carbonsäurediäthylester (H 1044).  
**Bromoxymethoxy-benzalmalonsäureamid-nitril** (H 562).  
 — benzoesäure 254, 265 (H 387, 400; E I 192).  
 — benzoesäureäthylester 255.

**Bromoxymethoxy-benzoessäuremethylester** 255.

- benzonitril (E I 192).
- cyanzimtsäuresamid (H 562).
- dibenzylcarbonsäure (E I 218).
- hydrozimtsäure 280.
- methylbenzhydrylessigsäure (E I 221).
- phenyllessigsäure (E I 198).
- phenyllessigsäureäthylester (E I 198).
- phenylglyoxylsäure 718.
- phenylglyoxylsäureäthylester 718.
- phenylpropionsäure 280.
- phenylzimtsäure 318.
- stilbenearbonsäure 318.

**Bromoxymethyl-benzoessäure** (H 224, 226, 232, 236; E I 100, 103).

- benzoessäureacetylhydrazid 130.
- benzoessäureäthylester (H 224).
- benzoessäureamid (H 224).
- benzoessäurebenzylidenhydrazid 130.
- benzoessäurechlorid (H 224).
- benzoessäurehydrazid 130.
- benzoessäureisopropylidenhydrazid 130.
- benzoessäuremethylester (H 224; E I 103).
- benzophenoncarbonsäure 705 (H 974).
- benzoylbenzoessäure (H 974).
- cyclohexylbernsteinsäure (E I 231).

**Bromoxy-naphthochinondicarbäthoxy-methid** (H 1031).

- naphthochinonylvinylglyoxylsäure (E I 506).
- naphthoesäure 206, 215 (H 333; 337; E I 147).
- naphthoesäureacetylamid 215.
- naphthoesäureamid 215.
- naphthoesäuremethylester 215.
- naphthoylemeisensäure 701.
- naphthoylbenzoessäure (H 980; E I 479).
- naphthyllessigsäure (H 338).
- naphthylglyoxylsäure 701.
- nitrophenylpropionsäure (H 254, 258).
- oxoindencarbonsäureäthylester (H 824; E I 398).

**Bromoxyphenyl-äthoxyphenylpropionsäure** (E I 218).

- benzalbuttersäuremethylester (E I 166).
- buttersäure (H 268).
- buttersäureäthylester (H 269).
- campholcarbonsäure 194.
- campholcarbonsäurelacton vgl. 194, 195.
- essigsäure 125 (H 210).
- isobuttersäure (H 270).
- methoxyphenylpropionsäure (E I 218).
- propionsäure 146, 149, 150, 154, 155 (H 243, 248, 249, 251, 257; E I 105).
- propionylglycin (H 252).

**Bromoxy-tetraphenylmethancarbonsäure** 246.

- toluylsäure (H 224, 226, 232, 236; E I 100, 103).
  - zimtsäure 176.
- Brompentamethylen-bicyclopentanoncarbon-säure** 449.
- bicyclopentanondicarbonsäure 603.
  - cyclopentanoncarbonsäure 449.
  - cyclopentanondicarbonsäure 603.

**Brom-phenacylanisat** 98.

- phenacylsalicylat 54.
  - phenacylzimtsäure (H 780).
  - phenoxyisophtalsäure 352.
  - phenoxyethylbenzoessäure 136.
  - phenoxyzimtsäure (H 304).
- Bromphenyl-acetessigsäureäthylester** (H 700).
- anisoyläthylisobernsteinsäuredimethyl-ester 760.
  - anisoyläthylmalonsäurediäthylester (E I 508).
  - anisoylbuttersäure (E I 475).
  - anisoylbuttersäuremethylester (E I 475).
  - benzoylacrylsäure 538.
- Bromphenylbenzoyläthyl-bromcyanessigsäure-methylester** 623.
- brommalonsäuredimethylester 623 (E I 425).
  - brommalonsäuremethylesteramid 623.
  - cyanessigsäuremethylester 622.
  - malonsäurediäthylester (E I 425).
  - malonsäuredimethylester 621, 622 (E I 424).
  - malonsäuredinitril 622.
- Bromphenylbenzoyl-butancarbonsäure** (E 367).
- butandicarbonsäuredimethylester 624 (E I 427).
  - buttersäure (E I 364, 365).
  - cyanbuttersäuremethylester 622.
  - cyanbutyronitril 622.
  - dicyanpropen 622.
  - propandicarbonsäurediäthylester (E I 425).
  - propandicarbonsäuredimethylester 621, 622 (E I 424).
  - propionsäure 529.
  - propionsäuremethylester 529.
  - propylmalonsäuredimethylester (E I 427).
  - valeriansäure (E I 367).
- Bromphenylbrenztraubensäureäthylester** 476.
- Bromphenylbrombenzoyl-äthylmalonsäure** (E I 426).
- äthylmalonsäuredimethylester (E I 425).
  - butandicarbonsäuredimethylester 624.
  - buttersäure (E I 364).
  - buttersäuremethylester (E I 364, 365).
  - propandicarbonsäure (E I 423, 426).
  - propandicarbonsäuredimethylester (E I 425).
- Bromphenyl-chlorbenzoyläthylbromcyan-essigsäuremethylester** 623.
- chlorbenzoyläthylcyanessigsäuremethyl-ester 622.
  - chlorbenzoylcyanbuttersäuremethyl-ester 622.
  - chlorbenzoylpropionsäure 529.
  - cyanbrenztraubensäureäthylester (E I 418).
  - cyanisonitromethan (H 664).
  - cyannitromethan (H 664).
  - cyannitromethanmethyläther (H 664; E I 315).
  - glykolsäure 125 (H 210).

- Bromphenylglyoxylsäure (H 663).  
 Bromphenylglyoxylsäure-äthylesteroxim  
 (H 664).  
 — amid (H 663, 664).  
 — dicarbonsäure (H 927).  
 — nitril (H 663, 664; E I 315).  
 — oxim (H 663, 664).  
 — ureid (H 664).  
 Bromphenyl-itamalsäure 358.  
 — milchsäure 149, 154, 155 (H 251, 257).  
 — nitroacetonitrilmethyläther (H 664;  
 E I 315).  
 — nitrophenylbenzoylbutyronitril 552.  
 — oxalessäure (E I 417).  
 — oxyhomocampholsäure (H 323).  
 — pivaloyläthylmalonsäurediäthylester 612.  
 — pivaloyläthylmalonsäuredimethylester 612.  
 — sulfondibenzylessäurenitril (H 351).  
 — sulfonstyrylacrylsäurenitril (H 325).  
 — sulfonzimtsäurenitril (H 305).  
 — thiosalicylsäure (E I 60).  
 Bromphloroglucin-dicarbonsäurediäthyl-  
 ester 408 (H 578).  
 — trimethylätherdicarbonsäure 408.  
 — trimethylätherdicarbonsäure-  
 diäthylester 408.  
 Brom-phthalonsäure 606.  
 — phthalonsäurediäthylester 606.  
 — propionylbenzoesäure 486.  
 — propionylkresolanisat 98.  
 — propionyloxybenzoesäure 42 (H 68).  
 — propionylsalicylsäure 42 (H 68).  
 — propiophenoncarbonsäure 486.  
 — propylanisamid (H 165).  
 — propylmethoxybenzamid (H 165).  
 — protocatechusäure (H 400; E I 192).  
 — protocatechusäuremethylester (H 400).  
 — pyrogallolcarbonsäure (E I 233).  
 — resodicarbonsäure 384.  
 — resorcylsäure 254 (H 382, 406; E I 179).  
 Bromsalicylsäure 63 (H 107; E I 48).  
 Bromsalicylsäure-äthylester (H 109).  
 — amid (H 107, 109; E I 48).  
 — benzalamid (E I 49).  
 — benzoylamid (E I 49).  
 — methylester (H 108).  
 — nitril (H 109).  
 — phenylester (H 109).  
 Brom-salol (H 109).  
 — santonigsäure (H 319, 320, 321).  
 — santonigsäureäthylester (H 319, 320,  
 322).  
 — sulfhydrylbenzoesäure s. Brommercapt-  
 o-benzoesäure.  
 — syringasäure 347.  
 — syringasäuremethylester (E I 251).  
 — tetraacetylgallamid (H 490).  
 — tetramethoxyphenanthren-carbonsäure 399.  
 — tetranitrobenzophenoncarbonsäure (H 752).  
 — tetranitrobenzoylbenzoesäure (H 752).  
 — tetraoxymethylanthrachinoncarbonsäure  
 (E I 523).  
 — thiosalicylsäure 77.  
 — thymochinonmalonsäurediäthylester 635  
 (H 903).  
 Brom-triacetoxybenzoesäure (H 489).  
 — triacetyl-gallussäure (H 489).  
 — trichloracetylisophthalsäure (H 864).  
 Bromtrimethoxy-benzoesäure 347 (H 489).  
 — benzoesäuremethylester 347 (H 489;  
 E I 251).  
 — isophthalsäure 408.  
 — isophthalsäurediäthylester 408.  
 — phenanthren-carbonsäure (H 532;  
 E I 265).  
 Bromtrinitrophenyltartronsäurediäthylester  
 (H 510).  
 Bromtrioxy-benzamid (H 489).  
 — benzoesäure 347 (H 489; E I 233, 234,  
 251).  
 — benzoesäuremethylester (E I 233).  
 — isophthalsäurediäthylester 408 (H 578).  
 — methylbenzoesäure (H 495).  
 — toluylsäure (H 495).  
 Brom-vanillinsäure 265 (H 400; E I 192).  
 — vanillinsäurenitril (E I 192).  
 — veratrumsäure 265 (H 400; E I 192).  
 — veratrumsäuremethylester 265 (H 400,  
 401).  
 — veratrumsäurenitril 265 (E I 193).  
 — veratrylbuttersäure 287.  
 — veratrylpropionsäure 279 (E I 206).  
 — zimtsäurebenzoylacrylsäureanhydrid  
 (E I 344).  
 Butyl-äthercumarinsäure (E I 125).  
 — äthercumarinsäureamid (E I 126).  
 — äthercumarsäure (E I 123).  
 — äthercumarsäureamid (E I 124).  
 — campherylidenpropionsäure 453.  
 — campherylidenpropionsäureäthylester 453.  
 — cyankresolmethyläther (H 285).  
 — deessylsäure (H 773).  
 Butyloxy-benzoesäure 93.  
 — methylzimtsäure 188.  
 — methylzimtsäuremethylester 188.  
 — naphthoesäure 207.  
 — naphthoesäureamid 205, 207.  
 — zimtsäure 179.  
 — zimtsäureäthylester 180.  
 — zimtsäureamid 182.  
 — zimtsäuremethylester 180.  
 Butyl-phenylbenzoylpropionsäure (H 773).  
 — salicylat 49.  
 — salicylsäure 169 (H 279).  
 — salicylsäure, Derivate 169, 170 (H 279).  
 — thioresorcylimid 257.  
 Butyrophenon-carbonsäure 488 (H 708, 712;  
 E I 336).  
 — cyanhydrin 168.  
 Butyryl-benzoesäure (H 712).  
 — benzykjanid (H 715).  
 — mandelsäureäthylester (H 196).  
 — mandelsäurenitril (E I 91).  
 Butyryloxy-benzal-malonsäureäthylesternitril  
 (H 522).  
 — benzoesäure 42.  
 — benzoesäureäthylester 81, 96.  
 — cyanphenylamylencarbonsäurenitril  
 (H 525).  
 — cyanzimtsäureäthylester (H 522).

Butyryloxyphenylessigsäure-äthylester  
(H 196).  
— nitril (E I 91).  
Butyryl-salicylsäure 42.  
— salicylsäureäthylester 48.

## C.

Cadmiumsubsalicylat 33 (vgl. H 60; E I 25).  
Caesiumsalicylat 33.  
Calciumsalicylat 33 (H 60; E I 25).  
Callenbachs Ester (H 631, 632).  
Camphandioncarbonsäure 562.  
Camphanolcarbonsäure 20, 21 (H 35; E I 17).  
Camphanolcarbonsäure-äthylester 20.  
— amid 21.  
— methylesteressigsäure 331.  
— nitril 21.  
Camphanolon-carbonsäure (H 946).  
— propionsäure (E I 457).  
Camphanolpropionsäure 23.  
Camphanoncarbonsäure 441, 442, 445, 446  
(H 642; E I 306, 307).  
Camphenhydrat-carbonsäure 22.  
— carbonsäurenitril 19.  
Camphenilolcarbonsäure (H 32; E I 16).  
Camphenilolsäure (H 32; E I 16).  
Camphenilsäure (H 32; E I 16).  
Camphenilsäure-äthylester (H 33).  
— nitril (E I 16).  
Camphenolsäure (E I 15).  
Camphenoncamphensäure (H 724).  
Camphenonsäure 439 (E I 303, 304).  
Camphenonsäure, Derivate (E I 303, 304).  
Campherlaldehydsäure (E I 297).  
Camphercarbonsäure 441, 442, 445, 446  
(H 642; E I 307).  
Camphercarbonsäure- s. a. Camphocarbon-  
säure-.  
Camphercarbonsäure-äthylester 446.  
— äthylesteressigsäure 600.  
— benzylesteressigsäure 600.  
— benzylesteressigsäuremethylester 601.  
— essigsäurediäthylester 600.  
— essigsäuredimethylester 600 (H 855).  
— methylesteressigsäure 600.  
— methylesteressigsäurephenylester 600.  
— propionsäuredimethylester (H 855).  
Campher-chinoncarbonsäure 562.  
— chinoncyanhydrin (H 947).  
— chinonoximcarbonsäure 562.  
— dithiocarbonsäure (E I 308).  
— essigsäure 446 (E I 309).  
— essigsäure, Ester 446, 447 (E I 309).  
— essigsäurechlorid (E I 310).  
Campheroxalsäure 563 (H 796).  
Campheroxalsäure, Benzamidinderivat (H 799).  
Campheroxalsäure-äthylester (H 800).  
— äthylestersemicarbazon (H 800).  
— äthylesterthiosemicarbazon (E I 390).  
— isoamylester (H 800).  
— methylester (H 800; E I 390).  
— semicarbazon (H 799).  
— thiosemicarbazon (E I 390).

Campher-oximacetatcarbonsäure 446.  
— oximcarbonsäure 446.  
— propionsäure 447 (H 651).  
— propionsäureäthylester 447.  
— propionsäureamid 447.  
— propionsäurechlorid 447.  
Campheryl-carboxycampherylketon 442.  
— essigsäure 446 (E I 309).  
— essigsäure, Derivate 446, 447 (E I 309,  
310).  
— formaldehydcyanhydrin (H 947;  
E I 457).  
— glykolsäurenitril (H 947; E I 457).  
— glyoxylsäure 563 (H 796).  
— glyoxylsäure, Derivate (H 798, 799, 800;  
E I 390).  
Campherylid-buttersäure 452.  
— campholsäure (H 724).  
— cyanessigsäure (E I 415).  
— cyanessigsäureäthylester (E I 416).  
— cyanessigsäureamid (E I 416).  
— cyanessigsäuremethylester (E I 415).  
— essigsäure (H 653; E I 311).  
— essigsäure, Ester 450, 451 (E I 311).  
— essigsäurechlorid (E I 311).  
— glykolsäure, Derivate (H 948).  
— isobuttersäure 452.  
— isobuttersäureäthylester 452.  
— malonsäure (E I 415).  
— methylbernsteinsäure 604.  
— methylbernsteinsäurediäthylester 604.  
— phenylessigsäure (E I 354).  
— propionsäure (E I 311).  
— propionsäureäthylester 451 (E I 312).  
— propionsäurehydrobromid 448.  
Campheryl-propionsäure 447 (H 651).  
— propionsäure, Derivate 447.  
Camphocarbonsäure 442, 445 (H 642, 648;  
E I 307, 308, 309).  
Camphocarbonsäure-äthylester 444 (H 644;  
E I 307).  
— allylester (H 645).  
— amid 445 (H 645; E I 307).  
— benzylester 444.  
— bisbenzoyloxymethylamid (H 646).  
— bisoxymethylamid (H 646).  
— chloräthylester (H 645).  
— chlorid 444.  
— diäthylamid (H 646).  
— diäthylaminoäthylester (H 645).  
— isoamylester (H 645; E I 307).  
— isobutylester (H 645).  
— methylester 444 (H 644; E I 307).  
— nitril 445 (H 646).  
— nitrilessigsäure und Derivate (H 39).  
— nitrilisobuttersäureäthylester (H 40).  
— nitrilpropionsäure (H 39).  
— propylester (H 645).  
Camphocanaldehydsäure (E I 297).  
Camphocensäure (H 614).  
Camphorformenamin-carbonsäure (H 798).  
— carbonsäureamid (H 800).  
Campholcarbinol, Camphocarbonsäureester  
444.  
Campholonsäure 432.



- Campholol-ameisensäurenitril (H 628).  
 — cyanid (H 628).  
 Camphonolsäure (H 16; E I 9).  
 Camphonolsäure, Derivate 10 (E I 9).  
 Camphononsäure 426 (H 616, 617; E I 296).  
 Camphononsäure, Derivate 426 (H 616, 617).  
 Camphonsäure (H 619).  
 Caprophenoncarbonsäure (H 720; E I 340).  
 Caproylsalicylsäure 43.  
 Caprylsalicylsäure 43.  
 Caranolcarbonsäurenitril 19.  
 Carbäthoxy-äthylidencampher 451 (E I 312).  
 — äthylmandelsäureäthylester 121.  
 — aminophenylacrylsäureäthylester (E I 326).  
 — anisamidoxim (H 172).  
 — benzalacetophenon (E I 371).  
 — benzylacetylaceton 572, 573.  
 — benzylheptandion 573.  
 — benzylisothiosemicarbazid 130.  
 — benzylmercaptan 142.  
 — benzylthiosalicylsäuremethylester (E I 94).  
 — camphocarbonsäureäthylester (H 38).  
 — cumarsäure 180.  
 — cumarsäurechlorid 182.  
 — cyanmethylnaphthochinon (H 1030).  
 — dioxybenzoyloxybenzoesäure (E I 76).  
 — ferulasäure 295.  
 — feruloylchlorid 296.  
 — gallussäureäthylester (H 485).  
 — hesperetinsäure 295.  
 — hesperetinsäurechlorid 296.  
 — homoisovanillinsäure 269.  
 — homovanillinsäure 269.  
 — hydroferulasäure 279.  
 — iminophenylpropionsäureäthylester (E I 326).  
 — isoferulasäure 295.  
 — isoferuloylchlorid 296.  
 — isovanillinsäure 262.  
 — mandelsäure 120.  
 — mandelsäurechlorid 122.  
 — mandelsäurenitril (H 207; E I 91).  
 — methoxyphenylessigsäureäthylester (H 188).  
 — methylidichlorthiosalicylsäureäthylester (E I 59).  
 — methylmandelsäureäthylester 121.  
 — methylsalicylsalicylamid (E I 46).  
 — nitrooxybenzoyloxybenzoesäure (E I 79).  
 — oximinophenylessigsäurenitril (H 661).  
 Carbäthoxyoxy-äthylzimtsäureäthylester (E I 140).  
 — benzoessäure 94 (H 69, 153; E I 30, 65, 71).  
 — benzoessäurecarboxyphenylester (E I 75, 76).  
 — benzoylchlorid (E I 77).  
 — benzoylcyanid (E I 460).  
 — benzoylnitrosalicylsäure (E I 75).  
 — benzoyloxybenzoessäure (E I 75, 76).  
 — benzoyloxybenzoylchlorid (E I 77).  
 — cinnamoylchlorid 182.  
 — dimethylcyclobutenoncarbonsäuremethylester 556.  
 — methylenphenylessigsäureäthylester 187.  
 — methylzimtsäureäthylester (E I 138).  
 Carbäthoxyoxy-naphthoesäure 212.  
 — naphthoesäureamid 214.  
 — naphthoesäurechlorid 213.  
 — naphthoesäuremethylester 213.  
 — phenylessigsäurenitril (H 207; E I 91).  
 — phenylglyoxylsäurenitril (E I 460).  
 — zimtsäure 180.  
 — zimtsäureäthylester (H 302; E I 133).  
 Carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester (H 75; E I 35).  
 — phenoxypropionsäureäthylester (H 75; E I 35).  
 — phenylselenchlorid (E I 62).  
 — salicylsalicylsäure (E I 41).  
 — salicylamid (H 95).  
 — salicylsäure (H 69; E I 30).  
 — salicylsäureäthylester (H 75).  
 — salicylsäureanhydrid (H 85; E I 42).  
 — salicylsäurechlorid (E I 43).  
 — salicylsäuremethylester (H 73).  
 — salicylsäurenitril (H 97).  
 — sinapsinsäure 354.  
 — syringasäure (E I 241).  
 — syringoylchlorid 346 (E I 249).  
 — trioxybenzoyloxybenzoesäure 99 (E I 76).  
 — vanillinsäure 262.  
 Carbamidsäurecarbäthoxybenzylester 141.  
 Carbaminyl- s. a. Aminoformyl-.  
 Carbaminyl-iminomethylbenzoesäure (H 668).  
 — mandelsäure (E I 88).  
 — mercaptozimtsäure (H 305).  
 — oxyphenylessigsäure (E I 88).  
 — phenoxyessigsäureäthylester 48, 59 (E I 46).  
 — phenylschwefelsäureäthylester (H 96).  
 — protocatechusäuresamid (H 398).  
 — salicylamid (H 95).  
 — salicylsäuremethylester (E I 33).  
 Carbomethoxy-atrolactinsäure 157.  
 — atrolactinsäurechlorid 157.  
 — benzalacetophenon (E I 371).  
 — benzilsäure 225.  
 — cumarsäure 178 (H 290; E I 129).  
 — cumarsäureanhydrid (E I 130).  
 — cumarsäurechlorid 178, 182 (H 291; E I 124, 130).  
 — cyanäthylchalkon 626.  
 — cyanmethylnaphthochinon (H 1030).  
 — dicumarsäure (E I 124).  
 — diferulasäure (E I 213).  
 — disyringasäure (E I 248).  
 — everninsäure (E I 201).  
 — ferulasäure (E I 212).  
 — ferulasäureanhydrid (E I 213).  
 — feruloylacetessigester (E I 503).  
 — feruloylchlorid (E I 213).  
 — feruloylferulasäure (E I 213).  
 — feruloyloxybenzoesäure (E I 213).  
 — gallussäure 341 (E I 241).  
 — gentisinsäure (H 386; E I 182).  
 — gentisinsäuremethylester (E I 182).  
 — hesperetinsäure 295.  
 — hesperetinsäurechlorid 296.  
 — isoeverninsäure 273 (E I 201).  
 — isoferulasäure 295.

- Carbomethoxy-isoferuloylchlorid 296.  
 — isoferuloyloxybenzoesäure 296.  
 — mandelsäure 115 (E I 88).  
 — mandelsäurechlorid 117, 122 (E I 89).  
 — mandelsäuremethylester (E I 88).  
 — methylselenosalicylsäuremethylester (E I 62).  
 — methylsulfonbenzoesäuremethylester 75.  
 — oroylaldehyd, Dicarbomethoxyorsellin- säureester (E I 202).  
 — orsellinsäure (E I 201).  
 — orsellinsäuremethylester (E I 202).  
 Carbomethoxyoxy-benzoesäure 94 (H 157; E I 65).  
 — benzoesäurecarboxyphenylester 99 (H 162; E I 66, 71, 75).  
 — benzoylchlorid (H 163; E I 66, 77).  
 — benzoylglycinäthylester (H 167).  
 — benzoyloxybenzoesäure 99 (H 162; E I 66, 71, 75).  
 — benzoyloxybenzoylchlorid (E I 66, 75, 77).  
 — benzoylsyringasäure (E I 242).  
 — benzoylsyringoylchlorid (E I 249).  
 — cinnamoylacetessigsäureäthylester 736 (E I 491).  
 — cinnamoylchlorid 178, 182 (H 291; E I 130).  
 — cinnamoylcumarsäure (E I 124).  
 — dimethylcyclobutenoncarbonsäureäthyl- ester 556.  
 — diphenylessigsäure 225.  
 — naphthoesäure (E I 146, 148).  
 — naphthoesäurecarboxyphenylester (E I 146).  
 — naphthoesäurechlorid (E I 146, 149).  
 — naphthoyloxynaphthoesäure (E I 148).  
 — naphthylacryloylacetessigsäureäthylester 742.  
 — naphthylacrylsäure 222.  
 — naphthylacrylsäurechlorid 222.  
 — naphthylhexendioncarbonsäureäthylester 742.  
 — naphthylmethylenmalonsäure 372.  
 — phenylessigsäure (E I 88).  
 — phenylessigsäurechlorid (E I 89).  
 — phenylessigsäuremethylester (E I 88).  
 — phenylpropionsäure 154, 157 (E I 106).  
 — phenylpropionsäurechlorid (E I 107).  
 — zimtsäure 178 (H 290; E I 129).  
 Carbomethoxyphenoxyessigsäure-amid 96.  
 — methylester 96.  
 Carbomethoxy-phenylchlorbrenztraubensäure- äthylester (E I 419).  
 — phenylmercaptophenylessigsäureäthylester (E I 94).  
 — phenylmilchsäure 154.  
 — phenylselenchlorid (E I 62).  
 — protocatechusäure (E I 188).  
 — resorcylsäure (H 380).  
 — salicylsäure (E I 41).  
 — salicylsäure (H 68).  
 — salicylsäureäthylester (H 75).  
 — salicylsäurechlorid (H 86).  
 — salicylsäuremethylester (H 73).  
 — syringasäure (E I 241).  
 Carbomethoxy-syringoylchlorid (E I 249).  
 — syringoyloxybenzoesäure (E I 246).  
 — syringoyloxybenzoylchlorid (E I 247).  
 — vanillinsäure (E I 188).  
 — vanillinsäurechlorid (E I 191).  
 Carbomethoxyvanilloyl-bisoxymethoxyoxy- benzoesäure (E I 191).  
 — glycinäthylester (E I 192).  
 — oxybenzoesäure (E I 190).  
 — oxybenzoylchlorid (E I 191).  
 — oxybenzoyloxybenzoesäure (E I 191).  
 — oxybenzoyloxybenzoylchlorid (E I 191).  
 — vanillin (E I 190).  
 Carbonyl-bisoximinophenylessigsäurenitril (H 661).  
 — bissalicylsäure (E I 42).  
 — disalicylsäuredimethylester (H 73).  
 — disalicylsäuredinitril (H 98).  
 Carboxy-acryloylanthracen vgl. 546.  
 — äthylidencampher (E I 311).  
 — äthylmandelsäure 120.  
 — äthylmercaptophenylglyoxylsäure 675.  
 — äthylmercaptophenylglyoxylsäureoxim 675.  
 — äthylthiosalicylsäure 74.  
 — aminophenylacrylsäure (E I 325).  
 — anthrylthioglykolsäure 240.  
 — benzalacetone (E I 347).  
 — benzaldisalicylsäure (H 589).  
 Carboxybenzoyl-acenaphthen 549 (H 786).  
 — acetessigsäureäthylester (H 904).  
 — ameisensäure 604 (H 857; E I 416).  
 — anthracen (H 790; E I 385).  
 — anthrachinon 630.  
 — diphenylessigsäure (H 891).  
 — essigsäure (H 862).  
 — essigsäurediäthylester 608.  
 — essigsäuredimethylester 608.  
 — essigsäurenitril (H 863).  
 — fluoren (H 788; E I 384).  
 — fluoren, Derivate 553 (H 788; E I 384, 385).  
 — fluorenon (H 842).  
 — glutarsäure (H 928).  
 — hydrindion 541.  
 — indandion 628.  
 — indandion, Methylester 628.  
 — naphthalindicarbonsäure 660 (H 933).  
 — naphthalsäure 660 (H 933).  
 — naphthochinonoxim (E I 432).  
 — phenanthren (H 790; E I 386).  
 — phenyljodidchlorid 520.  
 — propionsäure (H 867).  
 — salicylsäure (H 1032).  
 — tetrahydronaphthalin 542.  
 — tetralin 542.  
 — toluylpropionsäure (E I 443).  
 Carboxybenzyl-acetessigester (H 869).  
 — acetone 491 (H 712).  
 — acetylacetone 573.  
 — alkohol 141 (H 239).  
 — benzoylacetone (H 834).  
 — butyrylacetone 573.  
 — glyoxylsäure (H 863).

- Carboxybenzyl-heptandion 573.  
 — hydrindon 541 (E I 374, 376).  
 — hydrindon, Derivate (E I 374, 375).  
 — indanon 541 (E I 374).  
 — mercaptan 142.  
 — tetralon 542.  
 — thioglykolsäure 130.
- Carboxy-butylidencampher 452.  
 — diphenylglykolsäure 372 (H 528).  
 — hexylidencampher 453.  
 — iminophenylpropionsäure (E I 325).  
 — indenylglyoxylsäure 614.  
 — isohexylidencampher 453.  
 — mandelsäure (H 511).  
 — mandelsäurenitril (E I 258).  
 — methoxyacetylbenzoesäure (E I 464).  
 — methoxybenzoesäureallylamid 59.  
 — methoxydibenzylcarbonsäure (H 346).  
 — methoxystilbencarbonsäure (H 356).
- Carboxymethyl-äthersalicylsäure (H 69;  
 E I 31).  
 — carboxyphenyldisulfid 74.  
 — chlorthiosalicylsäure (H 133).  
 — chlorthiosalicylsäurenitril (H 133).  
 — dibromthiosalicylsäure (E I 60).  
 — dichlorthiosalicylsäure (E I 59).
- Carboxymethylen-bisdimethyl-dihydro-  
 resorcin 636.  
 — campher (H 653; E I 311).  
 — campher, Ester 450, 451 (E I 311).  
 — campherchlorid (E I 311).
- Carboxymethylmandelsäure 120.
- Carboxymethylmercapto-anthracen-carbon-  
 säure 240.  
 — anthrachinoncarbonsäure 742, 743, 744.  
 — cinnamoylthioglykolsäure (E I 134).  
 — dimethylbenzoesäure (E I 116).  
 — hydrozimtsäure 152.  
 — methylbenzoesäure 137.  
 — naphthoesäure 211, 216 (H 331; E I 144,  
 145, 149).  
 — naphthylglyoxylsäure 701.  
 — selenoessigsäure 118, 127.  
 — phenylglyoxylsäure (H 950).  
 — phenylpropionsäure 152.  
 — tolunitril 131.  
 — toluylsäure 130.
- Carboxymethyl-nitrothiosalicylsäure (E I 60).  
 — phenoxyphenylessigsäure (H 202).  
 — phenoxyphenylessigsäurediäthylester  
 (H 203).  
 — phenylbrenztraubensäure (E I 420).  
 — selenosalicylsäure (E I 61).  
 — sulfibenzoessäure 73, 950 (E I 57).  
 — sulfonbenzoessäure 73.  
 — sulfoxydbenzoessäure 73, 950 (E I 57).  
 — tellurosalicylsäure 78.  
 — tetrachlorthiosalicylsäure (E I 59).  
 — thiosalicylsäure 73 (H 129; E I 56).  
 — thiosalicylsäureäthylester (H 132).  
 — thiosalicylsäuremethylester (H 131; E I 58).  
 — thiosalicylsäurenitril (H 132).
- Carboxynaphthyl-glyoxylsäure (E I 421).  
 — oxyessigsäure (E I 146, 148).  
 — oxyessigsäurediäthylester (H 335).
- Carboxynaphthyl-phosphorsäure (H 329,  
 332, 335).  
 — thioglykolsäure 211, 216 (H 331; E I 144,  
 145, 149).
- Carboxy-pentenylidencampher 497.  
 — pentylidencampher 452.  
 — phenacylindandionylindandion (E I 453).  
 — phenäthylhydrindon 542.  
 — phenäthyltetralon 543.  
 — phenoxyacetamid 94.  
 — phenoxybenzoesäure 80, 94.  
 — phenoxyessigsäure 94 (H 69, 138, 158;  
 E I 31, 65, 71).  
 — phenoxyessigsäureamid 43.  
 — phenoxyessigsäurediamid 101.  
 — phenoxypropionsäure (H 69; E I 31).
- Carboxyphenyl-aceton 487 (H 702).  
 — acetylaceton 572.  
 — ätherglykolsäure 94 (H 69, 138, 158;  
 E I 31, 65, 71).  
 — äthermilchsäure (H 69, 158; E I 31).  
 — anthrachinoncarbonsäure (E I 446).  
 — anthrachinonylsulfid (E I 55, 56).  
 — anthron 552.  
 — benzoylnaphthalin (E I 386).  
 — bisoxynaphthylcarbinol (E I 270).  
 — bisoxynaphthylcarbinol, Lacton vgl. 377.  
 — brenztraubensäure (H 863).  
 — dichloracetaldehyd 480.  
 — dioxynaphthylsulfid 72 (E I 55).  
 — dithioglykolsäure 74.  
 — formylessigsäurediäthylester (H 863).  
 — formylessigsäuredimethylester (H 863).  
 — glycerinsäure 389 (H 560).  
 — glykolsäure (H 511).  
 — glyoxylsäure 604, 606 (H 857;  
 E I 416).  
 — glyoxylsäureamid (E I 416).  
 — glyoxylsäuremethylester 605 (H 859).  
 — hydracrylsäure (H 516).  
 — indenon, Amid 544.  
 — mercaptonaphthochinon (E I 55).  
 — naphthochinonylsulfid (E I 55).  
 — phosphorsäure (H 69, 138, 158).  
 — schwefelsäure 81, 94 (H 69, 138, 158).  
 — sulfat 81.  
 — sulfinnaphthochinon 73.  
 — sulfonchinizarin 73.  
 — sulfoxydessigsäure 73, 950 (E I 57).  
 — telluroglykolsäure 78.  
 — thioglykolsäure 73 (H 129, 186; E I 56).  
 — thioglykolsäuremethylester (E I 57).  
 — thiohydracrylsäure 74.  
 — tolyldisulfid 88.
- Carboxypropionyl-anthracen 545.  
 — dihydroanthracen 543.  
 — fluoren 541.  
 — tetrahydronaphthalin 508.
- Carboxypropylidencampher 452.
- Carboyl (Bezeichnung) (H 788 Anm.).  
 Carmin 778.  
 Carminazarin (H 1040; E I 516).  
 Carminazarinchinon (H 1042).  
 Carminochinon 777.  
 Carminoncarbonsäure (H 1005).

- Carminomethyläther-carbonsäuremethylester (H 1005).  
 — dicarbonsäuredimethylester (H 1040).  
 Carminsäure 776.  
 Carminsäure, Methyl-derivate 779.  
 Carminsäure-anhydrid 778.  
 — methyläthermethylester 780.  
 Caron-aldehydsäure 422.  
 — aldehydsäuresemicarbazon 422.  
 — carbonsäurenitril (E I 306).  
 — cyanhydrin 19.  
 Caronsäure-halbaldehyd 422.  
 — halbaldehydsemicarbazon 422.  
 Carvacrotinsäure (H 281, 282).  
 Carvacrotinsäuremethyläther 171 (H 282).  
 Carvacryl-glykolsäure (H 285).  
 — glyoxylsäure (H 719).  
 — glyoxylsäureäthylester 494 (H 720).  
 — oxyzimtsäure (E I 133).  
 — oxyzimtsäureäthylester (E I 133).  
 Carvenolsäure (H 31; E I 14, 15).  
 Carvomenthol-essigsäure 13 (H 27).  
 — essigsäureäthylester 13 (H 27).  
 — propionsäureäthylester 15.  
 Carvomenthoncarbonsäure (H 627).  
 Caryophyllen, Oxocarbonsäuren aus — (E I 299, 389).  
 Caryophyllin 198.  
 Caryophyllinsäure 201.  
 Cedrenketosäure 448 (H 652; E I 310).  
 Cedrenketosäure-äthylester 448.  
 — äthylestersemicarbazon 448.  
 — methylester (H 652; E I 310).  
 — säuresemicarbazon (H 652).  
 — oxim (H 652).  
 — semicarbazon 448 (H 652; E I 310).  
 Ceratophyllin (H 430; E I 209).  
 Cetyloxyzimtsäure 179.  
 Chalkoncarbonsäure 538 (H 777; E I 370, 371).  
 Chaulmoograsäurecarbäthoxyphenylester 81.  
 Chaulmoogroyl-oxybenzoesäureäthylester 81.  
 — salicylsäureäthylester 48.  
 — salicylsäurebutylester 49.  
 Chenodehydrodesoxycholsäure vgl. 574.  
 Chinasäure 377 (H 535; 538; E I 270).  
 Chinasäure-äthylester (H 538).  
 — amid 379 (H 538).  
 — methylester (H 538).  
 Chinizarin-bisthiosalicylsäure (E I 56).  
 — carbonsäure (H 1035; E I 509).  
 Chinochromin 366.  
 Chinon- s. a. Benzochinon-.  
 Chinon-acetimidoximcarbonsäure (H 803).  
 — äthylimidoximcarbonsäure (H 802).  
 — äthylimidoximcarbonsäureäthylester (H 803).  
 — äthylimidoximcarbonsäuremethylester (H 803).  
 — bisthiosalicylsäure 73.  
 — carbäthoxymethylimidoximcarbonsäure (E I 391).  
 — carbäthoxymethylimidoximcarbonsäure-äthylester (E I 392).  
 — carbäthoxymethylimidoximcarbonsäure-methylester (E I 392).  
 Chinon-carbomethoxymethylimidoximcarbonsäure (E I 391).  
 — carbomethoxymethylimidoximcarbonsäure-methylester (E I 392).  
 — carbonsäureäthylester (E I 392).  
 — carbonsäuremethylester (E I 391).  
 — carboxymethylimidoximcarbonsäure (E I 391).  
 — dicarbonsäuredinitril 635 (H 902).  
 — diimidtetracarbonsäuretetraäthylester (H 940).  
 — dioximcarbonsäureäthylester (H 803).  
 — essigsäure 565 (E I 392).  
 — imidoximcarbonsäure 564.  
 — imidoximcarbonsäureäthylester 565.  
 — imidoximcarbonsäuremethylester 564.  
 — methylimidoximcarbonsäure 564 (H 802).  
 — methylimidoximcarbonsäureäthylester 565 (H 803).  
 — methylimidoximcarbonsäuremethylester 565 (H 803; E I 392).  
 — methylimidoximcarbonsäurephenylester (H 803).  
 — oximcarbonsäure 564 (H 802).  
 — oximcarbonsäureäthylester 565.  
 — oximcarbonsäuremethylester 564 (E I 392).  
 — tetracarbonsäuretetraäthylester (H 940).  
 — tetracarbonsäuretetramethylester (H 940).  
 Chinonylcrotonsäure (H 816).  
 Chinoterpen 366.  
 Chinovasäure 365.  
 Chinovasäure-diäthylester 367.  
 — dimethylester 366.  
 Chlor-acetaminomethylanisat (E I 74).  
 — acetophenoncarbonsäure (H 692).  
 Chloracetoxy-benzamid (E I 46).  
 — benzoessäure 42, 62 (H 103).  
 — benzoessäureäthylester (H 143; E I 35).  
 — benzoessäuremethylester (E I 33).  
 — benzonitril (vgl. H 176).  
 — methylbenzoessäure (E I 102).  
 — phenylpropionsäure (E I 110).  
 — zimtsäure (E I 131).  
 Chloracetyl-benzoacetodinitril 571.  
 — benzoessäure (H 692; E I 330).  
 — benzonitril (E I 330).  
 — benzyloxyamid (H 705, 706; E I 335).  
 — carbäthoxymethylnaphthochinon (H 879, 1009).  
 — chloracetoxybenzamid (E I 46).  
 — cumarsäure (E I 131).  
 — kresolanisat 98 (E I 74).  
 — methoxybenzoacetodinitril 734.  
 — phenylessigsäure (H 706).  
 — phenylessigsäurenitril (H 705, 706).  
 — salicylamid (E I 46).  
 — salicylsäure 42, 62, 679 (H 103).  
 — salicylsäureäthylester (E I 35).  
 — salicylsäurechlorid (H 103; E I 43).  
 — salicylsäuremethylester (E I 33).  
 — salicylsäurenitril (H 104).  
 — toluacetodinitril 572.

- Chloräthoxy-benzoesäure 93.  
 — benzoesäurebenzylester 98.  
 — benzoylchlorid 100.  
 — carboxymethylmercaptobenzoesäure 256.  
 — carboxyphenylthioglykolsäure 256.  
 — hydrozimtsäure 148.  
 — methylbenzoesäure (E I 101).  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 — phenylpropionsäure 148.  
 Chloräthyl-benzophenoncarbonsäure 530.  
 — benzoylbenzoesäure 530.  
 — benzoylessigsäureäthylester 489.  
 Chloralacetylsalicylamid 58.  
 Chlorallyloxy-benzoesäure 102.  
 — phenylessigsäureäthylester (E I 92).  
 — phenylessigsäureamid (E I 92).  
 Chloralsalicylamid 57.  
 Chlor-anisiminomethyläther (H 167).  
 — anisoyloxymethylacetophenon 98 (E I 74).  
 — anissäure (H 176, 176).  
 — anissäureamid (H 176).  
 — anissäuremethylester (H 176).  
 Chloranthrachinon-carbonsäure 583, 584, 585  
 (H 835, 836; E I 403, 404, 405, 406).  
 — carbonsäure, Derivate 585 (E I 405, 406).  
 — dicarbonsäure (E I 443).  
 Chlor-anthrachinonylacrylsäure (E I 408).  
 — atranorin vgl. 728 Anm.  
 — benzalbisacetessigester (H 1026).  
 — benzaldehydcyanhydrin 125 (H 210; E I 92).  
 — benzallävulinsäure (E I 347).  
 — benzoacetodinitril (E I 323, 324).  
 — benzobenzanthroncarbonsäure 554.  
 — benzochinondicarbonsäuredinitril (vgl.  
 H 902).  
 — benzoesäurebenzoylacrylsäureanhydrid  
 501.  
 Chlorbenzophenoncarbonsäure 518, 521, 522  
 (H 750; E I 356, 360).  
 Chlorbenzophenoncarbonsäure-äthylester  
 (E I 356).  
 — butylester 519.  
 — chlorid (E I 356).  
 — methylester 519 (E I 356).  
 — propylester 519.  
 — pseudomethylester (vgl. E I 356).  
 Chlorbenzophenondicarbonsäure 617, 618  
 (H 882, 883; E I 422).  
 Chlorbenzoyl-ameisensäure (H 662; E I 315).  
 — benzoesäure 518, 521, 522 (H 750; E I 356,  
 360).  
 — benzoesäure, Derivate s. bei Chlorbenzo-  
 phenoncarbonsäure.  
 — buttersäureäthylester 489.  
 — capronsäure 494.  
 — carbomethoxymethylnaphthochinon  
 (H 891, 1012).  
 — cyanid 463 (H 662, 663).  
 — essigsäure (E I 323).  
 — essigsäureäthylester 470 (H 681; E I 323).  
 — essigsäuremethylester 470.  
 — essigsäurenitril (E I 323).  
 — oximinacetophenon 461.  
 — oximinophenylessigsäurenitril 463 (H 662,  
 663).  
 Chlorbenzoyl-propionsäure 483 (H 698).  
 — salicylamid (E I 48).  
 — valeriansäure 492.  
 — zimtsäurenitril (E I 371).  
 Chlorbenzyl-acetessigsäureäthylester  
 (H 711).  
 — acetessigsäurementhylester (E I 337).  
 — benzoylessigsäureäthylester 529.  
 Chlorhrom-acetoxoyoxhydrindencarbonsäure-  
 methylester (vgl. H 966).  
 — anthrachinoncarbonsäure 583.  
 — gallussäureäthylester (H 490).  
 — gallussäuremethylester (H 490).  
 — methoxystilbencarbonsäurenitril (H 359).  
 — methylbenzophenoncarbonsäure (H 758).  
 — methylbenzoylbenzoesäure (H 758).  
 — naphthoylbenzoesäure (H 784).  
 — nitrophenylmilchsäure (H 254).  
 — oxoindencarbonsäure (H 741).  
 — oxybenzoesäure (H 145).  
 — oxybenzoesäureäthylester (H 145).  
 — oxynaphthochinoncarbonsäure (H 1006).  
 — oxyoxhydrindencarbonsäure (H 966).  
 — oxyoxhydrindencarbonsäuremethylester  
 (H 966).  
 — trioxybenzoesäureäthylester (H 490).  
 — trioxybenzoesäuremethylester (H 490).  
 Chlorbutyloxy-hydrozimtsäure 148.  
 — methylbenzoesäure (E I 102).  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 — phenylpropionsäure 148.  
 Chlorcamphercarbonsäure (H 647).  
 Chlorcamphercarbonsäure-isoamylester  
 (H 647; E I 308).  
 — methylester (H 647).  
 — nitril (H 647).  
 Chlorcarhätboxycyanmethylnaphthochinon  
 (H 909).  
 Chlorcarbomethoxy-benzylglyoxylsäureäthyl-  
 ester (E I 419).  
 — phenylbrenztraubensäureäthylester  
 (E I 419).  
 Chlorcarboxy-benzoylperylene 555.  
 — benzylhydrindon (E I 375, 376).  
 — methylmercaptomethylbenzoesäure  
 (E I 95).  
 — methylmercaptonaphthoesäure 209, 216.  
 — methylthiosalicylsäure (H 133).  
 — naphthylthioglykolsäure 209, 216.  
 — phenylglyoxylsäure 606.  
 — phenylphosphorsäure (H 103).  
 — phenylthioglykolsäure (H 133).  
 Chlor-carminonmethylätherdicarbonsäure-  
 dimethylester (H 1041).  
 — chinondicarbonsäuredinitril (H 902).  
 — chlorbenzoylbenzoesäure (E I 357).  
 Chlorchlorformylphenyl-metaphosphit  
 (H 101, 103).  
 — phosphorsäuredichlorid (H 101, 103).  
 — phosphorsäuretetrachlorid (H 104).  
 Chlor-cinnamoylbenzoesäure 538.  
 — cumarsäure 175 (E I 131).  
 — cyanacetophenon (E I 323, 330).  
 — cyananisol 62.  
 — cyananthrachinon (E I 406).

- Chlor-cyancampher (H 647).  
 — cyancarvomenthon (H 627; E I 299).  
 — cyandesoxybenzoin (H 755).  
 — cyandesoxybenzoxim (H 755).  
 — cyanphenol (H 104, 176).  
 — cyanphenylthioglykolsäure (H 133).  
 — cyanthioanisol 77.  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 602).  
 — cyclopentandioncarbonsäure (H 792).  
 — cyclopentanoldioncarbonsäure (H 985).  
 Chlordesoxybenzoincarbonsäure-äthylester 523 (H 755).  
 — amid (H 755).  
 — chlorid (E I 360).  
 — methylester (H 755).  
 — nitril (H 755).  
 — oxim (H 755).  
 Chlordibenzoylisophthalsäure 647.  
 Chlordibrom-acetophenoncarbonsäure (H 694).  
 — acetylbenzoesäure (H 694).  
 — hydrindoncarbonsäure (H 730).  
 — oxohydrindencarbonäure (H 730).  
 — oxoximinophenylbutan 484.  
 Chlor-dicarbäthoxymethylnaphthochinon (H 909, 1031).  
 — dichlorbenzoylbenzoesäure (E I 357).  
 — dicyanochinon (H 902).  
 — dicyanhydrochinon (H 551).  
 — diketohydrindencarbonäureäthylester (H 823; E I 398).  
 — dimethoxybenzoesäure (E I 196).  
 — dimethoxyformylbenzoesäure (H 995).  
 — dimethoxyzimtsäureäthylester 292.  
 — dimethylbenzophenoncarbonsäure 531 (E I 363).  
 — dimethylbenzoylbenzoesäure 531 (E I 363).  
 — dimethylbicyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — dimethylcyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — dinitroäthoxybenzonitril (H 124).  
 — dinitromethylphenylacetessigsäureäthylester 491.  
 — dinitrophenylacetessigsäureäthylester (E I 333).  
 — dioximinotolyläthan 481.  
 — dioxohydrindencarbonäureäthylester (H 823; E I 398).  
 — dioxopentanthrendihydriddicarbonäure-diäthylester (H 910).  
 Chlordioxy-benzoesäure 254.  
 — dimethylfuchsontricarbonsäure (E I 525).  
 — dimethyltriphenylmethandicarbonäure (E I 233).  
 — diphenylsulfoncarbonsäure 72.  
 — isophthalsäure 384.  
 — phthalsäuredinitril (H 551).  
 — trimethylfuchsontricarbonsäure (E I 526).  
 — zimtsäure (E I 213).  
 Chlordiphenyl-äthercarbonsäure (H 102, 103).  
 — brenztraubensäurechlorid (E I 361).  
 — sulfoncarbonsäure (H 128).  
 Chlorformyl-benzylecyanid (H 690).  
 — naphthylphosphorsäuredichlorid (H 329, 336).  
 Chlorformyl-naphthylphosphorsäuretetra-chlorid (H 333).  
 — oximinophenylsessigsäurenitril (H 661).  
 — phenylmetaphosphat 56 (H 86).  
 — phenylmetaphosphit 56 (H 86).  
 — phenylphosphorsäuredichlorid (H 86, 140, 164; E I 66, 67).  
 — phenylphosphorsäuretetrachlorid 56 (H 87, 140).  
 — phenylselenchlorid 78 (E I 63).  
 — salicylsäure (E I 460).  
 — salicylsäureäthylester (E I 35).  
 — salicylsäuremethylester (E I 33).  
 — salicylsäurephenylester (H 79).  
 Chlor-gallussäureäthylester (H 489).  
 — gallussäuremethylester (H 489).  
 — hexahydrobenzoylvaleriansäure (E I 300).  
 — hydrocumarsäure 144.  
 — iminohydrindencarbonäureäthylester 503.  
 — iminotolylpropionsäurenitril (H 704).  
 — indonylcyanessigsäureäthylester (H 876).  
 — indonylcyanessigsäureamid (H 876).  
 — indonylmalonitril (H 876).  
 — indonylmalonsäurediäthylester (H 876).  
 — isamyloxymethylbenzoesäure (E I 102).  
 — isamyloxymethylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 — isobutylloxymethylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 Chlorisonitroso-acetophenon 460 (H 662; E I 315).  
 — acetophenonoxim 461.  
 — anisylidenacetone 689.  
 — benzylidenacetone 499.  
 — benzylidenacetondibromid 484.  
 — methylacetophenon 481.  
 — methyltolylketone 481.  
 Chlorisopropylloxymethyl-benzoesäure (E I 102).  
 — benzoesäuremethylester (E I 102).  
 Chlor-jodoxybenzoesäure 65 (H 113).  
 — jodsaliicylsäure 65 (H 113).  
 — jodsaliicylsäureäthylester (H 113).  
 — jodsaliicylsäuremethylester (H 113).  
 — kaffeesäure (E I 213).  
 — kresotinsäure 133, 140 (H 231, 236; E I 101).  
 — mandelsäure 124 (H 210; E I 92).  
 — mandelsäureamid (E I 92).  
 — mandelsäureamidin (E I 92).  
 — mandelsäureiminoäthyläther (E I 92).  
 — mandelsäurenitril 125 (H 210; E I 92).  
 — menthanoncarbonsäurenitril (H 627; E I 299).  
 Chlormercaptopo-benzoesäure 77.  
 — methylbenzoesäure (H 218).  
 — phenylbuttersäure 165.  
 — toluylsäure (H 218).  
 — zimtsäure 478.  
 Chlormethoxy-anisoyloxyacetophenon 98, 99.  
 — benzamid (H 176).  
 — benziminomethyläther (H 167).  
 — benzoesäure 61, 62, 83 (H 103, 143, 175, 176).  
 — benzoesäuremethylester 62 (H 142, 176).

- Chlormethoxy-benzonitril 62.  
 — benzophenoncarbonsäure 704.  
 — benzoylbenzoesäure 704.  
 — diketomethylhydrindendicarbonsäure-  
 dimethylester (H 1041).  
 — dimethylbenzoylpropionsäureäthylester  
 686.  
 — dioxomethylhydrindendicarbonsäure-  
 dimethylester (H 1041).  
 — hydrozimtsäure 145, 148.  
 — hydrozimtsäuremethylester 149.  
 — iminobenzylacetessigsäurenitril 734.  
 — methylbenzoesäure (E I 101).  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 — methylstyrolcarbonsäure 190.  
 — naphthylacrylsäureäthylester 222.  
 — phenylessigsäure (E I 92).  
 — phenylpropionsäure 145, 148.  
 — phenylpropionsäuremethylester 149.  
 — stilbenearbonsäurenitril (H 359).  
 Chlormethyl-benzoesäurecarboxybenzyl-  
 ester 141.  
 — benzophenoncarbonsäure 524, 525, 526  
 (H 758, 760; E I 361).  
 — benzophenoncarbonsäurenitril 524.  
 — benzoylbenzoesäure 524, 525, 526 (H 758,  
 760; E I 361).  
 — carboxybenzoylnaphthalin 547.  
 — carboxyphenylthioglykolsäure (E I 95).  
 — cumarsäure 188.  
 — cyanbenzophenon 524.  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 609;  
 E I 293).  
 — diphenylsulfidecarbonsäure (E I 54).  
 — kresotinsäure (H 264, 266).  
 — mercaptobenzoessäure 77.  
 — mercaptobenzoessäuremethylester 77.  
 — mercaptobenzonitril 77.  
 — naphthoylbenzoesäure 547.  
 — oximinophenylessigsäurenitril (H 662, 663).  
 — phenoxyzimtsäure 185.  
 — phenoxyzimtsäureäthylester 185.  
 — salicylsäure (H 231).  
 — salicylsäureäthylester (H 231).  
 — salicylsäuremethylester 136 (H 231).  
 — thioalicylsäure 77 (H 133).  
 — thioalicylsäureessigsäure (E I 95).  
 Chlornaphthochinon-acetessigsäureäthylester  
 (H 879, 1009).  
 — benzoylessigsäuremethylester (H 891, 1012).  
 — benzylcyanid (H 839).  
 — cyanesigsäureäthylester (H 909).  
 — malonsäurediäthylester (H 909, 1031).  
 — oxallessigsäurediäthylester (H 932, 1044).  
 Chlornaphthoylbenzoesäure (E I 380).  
 Chlornitro-anthrachinoncarbonsäure 586  
 (E I 407).  
 — benzaldehydehyanhydrin 126 (E I 93, 94).  
 — benzophenoncarbonsäure (H 752; E I 359).  
 — benzoylbenzoesäure (H 752; E I 359).  
 — dioxymethylzimtsäure (E I 214).  
 — diphenylsulfidecarbonsäure (E I 54).  
 — mandelsäure (E I 93).  
 — mandelsäuremethylester (E I 93).  
 — mandelsäurenitril 126 (E I 93, 94).  
 Chlornitromethoxyäthyl-benzoesäure (H 262).  
 — benzoylameisensäure (H 960).  
 — benzoylameisensäuremethylester (H 960).  
 — phenylglyoxylsäure (H 960).  
 — phenylglyoxylsäuremethylester (H 960).  
 Chlornitromethoxybenzoesäure 89.  
 Chlornitrooxy-äthylbenzoylameisensäure-  
 methylester (H 960).  
 — äthylphenylglyoxylsäuremethylester  
 (H 960).  
 — benzoesäure 68, 107 (H 120; E I 52).  
 — phenylessigsäure (E I 93).  
 — phenylessigsäuremethylester (E I 93).  
 — phenylessigsäurenitril (E I 93, 94).  
 Chlornitrophenylmilchsäure 156 (H 253, 254,  
 257).  
 Chlornitrosalicylsäure 68 (H 120; E I 52).  
 Chlornitrosalicylsäure-äthylester (H 120).  
 — amid (H 120).  
 — chlorid (H 120).  
 Chlornitrosodiphenylenäthylidenchloroxy-  
 diphenylenäthylidenhydrazin (E I 159).  
 Chlorogensäure 378 (E I 271).  
 Chloropiansäure (H 995).  
 Chloroximino-benzoylessigsäuremethylester  
 567.  
 — phenylessigsäureamid (H 663).  
 — phenylessigsäurenitril 463 (H 662,  
 663).  
 Chloroxoindencarbonsäure (H 741).  
 Chloroxoindencarbonsäure und Derivate  
 (H 741).  
 Chloroxoindenylnalonsäure-äthylesternitril  
 (H 876).  
 — amidnitril (H 876).  
 — diäthylester (H 876).  
 — dinitril (H 876).  
 Chloroxo-menthylacetessigsäureäthylester  
 (H 795).  
 — oximinophenylbuten 499.  
 Chloroxy-acetylbenzoesäure 679.  
 — äthylbenzoesäurehydrazid 160.  
 — äthylbenzoesäureisopropylidenhydrazid  
 160.  
 — benzamid (H 176).  
 Chloroxybenzoesäure 61, 62, 83, 102 (H 101,  
 102, 104, 142, 143, 175; E I 47).  
 Chloroxybenzoesäure- s. a. Chlorsalicylsäure-  
 Chloroxybenzoesäure-äthylester 103 (H 101,  
 103, 142, 176).  
 — allylester 103.  
 — benzylester 103.  
 — butylester 103.  
 — isoamylester 103.  
 — isopropylester 103.  
 — methylester 61, 62, 102 (H 101, 103, 142,  
 143, 176).  
 — propylester 103.  
 Chloroxy-benzonitril 62 (H 104, 176).  
 — benzophenoncarbonsäure 702, 704  
 (E I 470).  
 — benzoylbenzoesäure 702, 704 (E I 470).  
 — bromnitrophenylpropionsäure (H 254).  
 — dimethylbenzoesäure 163.  
 — dinaphthylketoncarbonsäure 717.

- Chloroxy-formylbenzoesäure (E I 460).  
 — hydrozimsäure 144, 148 (H 250; E I 110).  
 Chloroxymethoxy-benzylidencyanessigsäure 393.  
 — benzylidencyanessigsäureäthylester 393.  
 — cyanzimsäure 393.  
 — cyanzimsäureäthylester 393.  
 — formylbenzoesäure (H 995).  
 Chloroxymethylbenzamid (E I 103).  
 Chloroxymethylbenzoesäure 133, 140 (H 236; E I 101).  
 Chloroxymethylbenzoesäure-acetylhydrazid 130.  
 — äthylester (E I 102).  
 — benzylidenhydrazid 130.  
 — chlormethylphenylester (E I 103).  
 — hydrazid 129.  
 — isopropylidenhydrazid 129.  
 — methylester (E I 102).  
 — naphthylester (E I 103).  
 — phenylester (E I 103).  
 — propylester (E I 103).  
 Chloroxymethyl-benzophenoncarbonsäure 705 (E I 472, 473).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 472, 473).  
 — benzoylchlorid (E I 103).  
 — diphenylmethancarbonsäure (E I 156).  
 Chloroxy-methylenbenzylcyanid (H 690).  
 — methylhydrozimsäure (E I 117).  
 — methylzimsäure 188.  
 Chloroxynaphthochinon-acetylcarbäthoxy-methid (H 1009).  
 — benzoylcarbomethoxymethid (H 1012).  
 — carbonsäure (H 1006).  
 — dicarbäthoxymethid (H 1031).  
 Chloroxy-naphthoesäure 209 (H 331, 336; E I 146).  
 — naphthoesäureamid 215.  
 — naphthoesäurechlorid 215.  
 — naphthoesäuremethylester 214.  
 — naphthoylbenzoesäure (E I 479).  
 — naphthylcrotonsäure (E I 155).  
 — nitrophenylpropionsäure 156 (H 254, 257).  
 — phenacetamidin (E I 92).  
 — phenacetiminoäthyläther (E I 92).  
 Chloroxyphenyl-buttersäure 166.  
 — essigsäure 124 (H 189, 210; E I 92).  
 — essigsäureamid (E I 92).  
 — essigsäurenitril (H 210; E I 92).  
 — propionsäure 144, 148, 158, 159 (H 249, 250, 256, 257, 262; E I 110, 112, 115).  
 — propionsäurediäthylamid (H 251).  
 — propionsäuredimethylamid (H 251).  
 — propionsäuremethylamid (H 251).  
 Chloroxy-toluylsäure (H 226, 231, 236; E I 101).  
 — toluylsäure, Derivate (H 226, 231).  
 — triphenylessigsäure 243 (H 368).  
 — xylylsäure (H 264, 266).  
 — zimsäure 175 (E I 131).  
 Chlorphenoxy-zimsäure 184.  
 — zimsäureäthylester 185.  
 Chlorphenyl-acetylpropionsäureäthylester (H 711).  
 — acetylpropionsäurementhylester (E I 337).  
 — benzoylbuttersäuremethylester (E I 365).  
 — benzoylessigsäurechlorid (E I 360).  
 — benzylisoxazolimid (H 763).  
 — brenztraubensäure 475, 476 (E I 326).  
 — brenztraubensäuresemicarbazon 475, 476.  
 — carboxyanthrachinonylsulfid (E I 496).  
 — chlorbenzoylcyanbuttersäuremethylester 621.  
 — chlorstyrylcyclohexenoncarbonsäureäthylester 548.  
 — cyanbenzylsulfon (E I 104).  
 — cyanmethylnaphthochinon (H 839).  
 — cyclohexandioncarbonsäureäthylester (H 827).  
 — dicarbäthoxyäthylindandion vgl. 644.  
 — dihydroresorcylysäureäthylester (H 827).  
 — formylessigsäurenitril (H 690).  
 — glyoxim 461.  
 — glyoxim, Diacetat 461.  
 Chlorphenylglyoxylysäure (H 662; E I 315).  
 Chlorphenylglyoxylysäure-amid, Oxim (H 663).  
 — nitril 463 (H 662, 663).  
 — nitriloxim 463 (H 663).  
 — nitriloximbenzoat 463 (H 663).  
 Chlorphenyl-mercaptoanthrachinoncarbonsäure (E I 496).  
 — milchsäure (H 250, 256, 257; E I 110).  
 — oxymethylenessigsäurenitril (H 690).  
 — phenacylpropionsäure (E I 363).  
 — sulfondibenzylessigsäurenitril (H 351).  
 — sulfonmethoxynaphthylacrylsäurenitril 313.  
 — sulfonoxynaphthylacrylsäurenitril 312.  
 Chlor-phthalonsäure 606.  
 — phthalonsäurediäthylester 606.  
 — propylenglykoldisälicylat 53.  
 — propyloxylbenzoesäuremethylester 95.  
 — propyloxymethylbenzoesäure (E I 101).  
 — propyloxymethylbenzoesäuremethylester (E I 102).  
 — resodicarbonsäure 384.  
 — resorcylysäure 254.  
 — salicylbenzamidin (E I 48).  
 Chlorsalicylsäure 61, 62 (H 101, 102, 104; E I 47).  
 Chlorsalicylsäure-äthylester (H 101, 103).  
 — amid (H 104; E I 47).  
 — benzalamid (E I 47).  
 — benzoylamid (E I 48).  
 — chlorid (H 101).  
 — methylester 61, 62 (H 101, 103).  
 — nitril 62 (H 104).  
 — phenylester (H 103; E I 47).  
 Chlorsalol (H 103; E I 47).  
 Chlorselenosalicylsäure-äthylester (E I 62).  
 — chlorid 78 (E I 63).  
 — methylester (E I 62).  
 Chlor-sulphydrylmethylbenzoesäure (H 218).  
 — sulfoxycampher 440.  
 — tetrahydrocaronylacetessigsäureäthylester (H 795).



Chlorthiosalicylsäure 77.  
 Chlorthiosalicylsäure-essigsäure (H 133).  
 — nitrileessigsäure (H 133).  
 Chlor-toluyilbenzoesäure (E I 361).  
 — toluyilpropionsäure 491.  
 — tolylglyoxim 481.  
 — tricyananthrachinon 663.  
 — trimethylacetyldicarbäthoxyzimtsäure-  
 äthylester (E I 452).  
 — trioxyabietinsäure 380.  
 — trioxybenzoesäureäthylester (H 489).  
 — trioxybenzoesäuremethylester (H 489).  
 — tropasäure 158, 159 (H 262; E I 115).  
 — vanillylidencyanessigsäure 393.  
 — vanillylidencyanessigsäureäthylester 393.  
 — vinylbenzoylameisensäure (H 729).  
 — vinylphenylglyoxylsäure (H 729).  
 Cholestandion, Oxyoxocarbonsäure  $C_{27}H_{44}O_4$   
 aus — vgl. 674.  
 Cholesterin, Oxocarbonsäuren aus — vgl. 453.  
 Cholesterin, Oxycarbonsäuren aus — vgl. 352.  
 Cholin, Sinapinsäureester 354 (H 509).  
 Cholsäure vgl. 351.  
 Chromblau (H 332 Z. 4 v. o.).  
 Chromosantoninsäure (H 964; s. a. H 17, 508  
 Anm.).  
 Chromrubin (H 1050).  
 Chromviolett (H 1050).  
 Chryszincarbonatsäure (H 1033; E I 510).  
 Chryso glykolsäure (H 367).  
 Chryso ketoncarbonatsäure (H 785).  
 Ciliansäure vgl. 775.  
 Cinnamal- s. a. Cinnamyliden-.  
 Cinnamal-acetessigester 511 (H 743;  
 E I 350).  
 — acetessigsäureäthylester 511 (H 743;  
 E I 350).  
 — acetessigsäuremethylester 511.  
 — acetophenonessigsäure (H 781).  
 — acetophenonmalonsäure (H 890).  
 — benzoylpropionsäure (E I 377).  
 — bisacetessigester (H 908).  
 — bisacetondicarbonatsäureester (H 1052).  
 — bisaminocrotonsäurenitril (H 908).  
 — bisiminobuttersäurenitril (H 908).  
 Cinnamal-brenztraubensäure (H 742; E I 349).  
 Cinnamal-brenztraubensäure-äthylester  
 (E I 349).  
 — äthylesterdibromid (E I 347).  
 — äthylesteroxim (E I 349).  
 — äthylestertetrabromid (E I 339).  
 — methylester (E I 349).  
 — oxim (E I 349).  
 — tetrabromid (E I 339).  
 Cinnamal-cyclohexanoltricarbonsäure-  
 essigsäuretetraäthylester (H 1052).  
 — dicyanacetessigsäureäthylester (H 931).  
 — lävulinsäure (H 743; E I 350).  
 — lävulinsäuretetraabromid (H 722).  
 — milchsäure (H 326).  
 — toluyilpropionsäure (E I 379).  
 Cinnamoyl-acetessigsäureäthylester 576  
 (H 825).  
 — acetessigsäurenitril 576.  
 — ameisensäure 498 (H 725; E I 343).

Cinnamoyl-ameisensäureamid (H 725).  
 — ameisensäurenitril 499 (H 725; E I 344).  
 — aminophenylacrylsäurenitril 469.  
 — benzocetodinitril 469, 589.  
 — benzoesäure 538 (E I 371).  
 — benzoylessigsäureäthylester 589.  
 — benzoylessigsäurenitril 589.  
 — brenztraubensäure (E I 399).  
 — brenztraubensäureäthylester 576 (H 825).  
 — brenztraubensäureäthylesterdibromid 571.  
 — brenztraubensäuremethylester (E I 399).  
 — buttersäureäthylester (H 737).  
 — chinasäure 378.  
 — cyanaceton 576.  
 — cyanacetophenon 589.  
 — cyanessigsäureäthylester (H 873).  
 — cyanid 499 (H 725; E I 344).  
 — diacetoneitril 576.  
 — diacetoneitril, Dibromid 572.  
 — diazoessigsäuremethylester (E I 398).  
 — iminophenylpropionsäurenitril 469.  
 — isobernsteinsäurediäthylester (E I 421).  
 — isovaleriansäure 508.  
 — malonsäureäthylesternitril (H 873).  
 — mandelsäureäthylester 116, 121.  
 — mandelsäuremethylester 116, 121.  
 — mandelsäurenitril (H 207; E I 91).  
 — methoxymandelsäurenitril (H 411).  
 — methylnitrolsäure (H 726).  
 — oxyacetoxybenzoesäure (E I 31).  
 — oxyacetylsalicylsäure (E I 31).  
 — oxybenzoesäure 94 (E I 30).  
 — oxybenzoesäureanhydrid (H 85; E I 42).  
 — oxyphenylessigsäurenitril (H 207; E I 91).  
 — propionsäure 506 (H 735; E I 347).  
 — salicylsäure (E I 30).  
 — salicylsäureanhydrid (H 85; E I 42).  
 Cinnamyl-acetessigsäurementhylester (E I 348).  
 — benzoylessigsäurementhylester 542  
 (E I 376).  
 Cinnamyliden- s. a. Cinnamal-.  
 Cinnamyliden-acetessigester 511 (H 743;  
 E I 350).  
 — acetessigsäureäthylester 511 (H 743;  
 E I 350).  
 — acetessigsäuremethylester 511.  
 — acetylacetessigsäuremethylester 579.  
 — brenztraubensäureäthylimid 511.  
 — brenztraubensäureisoamylimid 511.  
 Coccellsäure 286 (H 430).  
 Coccinin (E I 507).  
 Coccinon (E I 518).  
 Coccinsäure 356, 357 (H 511, 512; E I 258).  
 Coccinsäure-äthylester 357.  
 — methyläther 357 (E I 258).  
 Cochenillesäure 410 (H 581; E I 286).  
 Cochenillesäure-diäthylester (H 583).  
 — trimethylester (H 582).  
 Columbiagrün (H 57 Z. 4 v. o.).  
 Copaenketosäure (E I 310).  
 Cornicularsäure (H 779).  
 Cumarinsäure (H 288, 291; E I 122, 125).  
 Cumarsäure 174, 178 (H 288, 294, 297;  
 E I 122, 128, 129).  
 Cumarsäure, dimere 401 (H 570).

- Cumarsäure-äthylester 174, 178 (H 291; E I 123).  
 — amid 182 (E I 124, 130).  
 — carbonsäuremethylester (H 290).  
 — chlorid (H 299).  
 — chloridcarbonsäuremethylester (H 291; E I 124).  
 — dioxyphenylester (E I 130).  
 — essigsäure (H 291, 295, 298).  
 — methylester 180 (H 295, 299; E I 123, 128, 129).  
 — nitril 175 (H 295, 299; E I 131).  
 — nitrobenzylester (E I 124).  
 — propylester (E I 124).  
 Cuminal-acetessigester (H 739).  
 — bisacetessigester (H 1028).  
 — glykolsäure 494 (H 718).  
 — hippursäure (H 718).  
 Cuminilsäure (H 353).  
 Cuminoyl-ameisensäure (H 713).  
 — ameisensäureäthylester 491 (H 713).  
 — ameisensäureamid (H 713).  
 — ameisensäureoxim (H 713).  
 — hydrozimtsäure (H 772).  
 — oxybenzoesäuremethylester (H 73).  
 — propionsäure 496 (vgl. H 721).  
 — salicylamid (H 92).  
 — salicylsäuremethylester (H 73).  
 Cuminylglyoxylsäure 494 (H 718).  
 Cyan-acenaphthenchinon 581.  
 — acetophenon 468 (H 680, 694, 695; E I 322).  
 — acetophenoncarbonsäure (H 863).  
 — acetophenonoxim (H 695).  
 — acetylanisol 677 (E I 462).  
 — acetylbenzoesäure (H 863).  
 — acetylphenetol (E I 462).  
 — acetylphloroglucin 746 (E I 502).  
 — äthylphenylketon (H 701).  
 — anisol 60, 82, 101 (H 97, 168; E I 78).  
 — anthrachinon 582 (H 835; E I 403, 405).  
 — anthrachinoncarbonsäure 643.  
 — benzalacetophenon (E I 371).  
 — benzalcampher 516 (E I 355).  
 — benzaldehyd 465 (H 671, 672; E I 318).  
 — benzaldoxim 466 (H 671, 672).  
 — benzaldoximacetat (H 672).  
 — benzanthron 549.  
 — benzophenon 518 (H 753).  
 — benzophenonoxim (H 753).  
 Cyanbenzoyl-acetaldehyd 568.  
 — acetessigsäureäthylester (E I 440).  
 — aceton (H 818; E I 397).  
 — cyanessigsäureäthylester (E I 451).  
 Cyanbenzyl-acetat 129.  
 — acetessigsäureäthylester (H 869; E I 420).  
 — acetylaceton (H 822).  
 — alkohol 129, 142 (H 232, 240).  
 — benzoat 129.  
 — campher 512.  
 — chalkon 553.  
 — hydrindon (E I 375).  
 Cyanbenzyliden-acetophenon (vgl. E I 371).  
 — campher 516 (E I 355).  
 Cyanbenzyl-menthanon (E I 348).  
 — mercaptan 137, 142 (H 219, 233).  
 — rhodanid (H 219, 233, 241).  
 — selenmercaptan (H 220).  
 — selenocyanat (H 220).  
 — thioglykolsäure 131.  
 — thioglykolsäureamid 131.  
 — thioschwefelsäure 137, 143.  
 Cyan-brenzcatechin 264 (H 398; E I 192).  
 — brenzcatechinmethylläther (H 398).  
 — camphenhydrat 19.  
 — campher 445 (H 646).  
 — camphoesigsäure (H 39).  
 — camphoisobuttersäureäthylester (H 40).  
 — camphopropionsäure (H 39, 40).  
 — camphopropionsäure, Derivate (H 40).  
 — caron (E I 306).  
 — carvomenthon (H 627).  
 — cyclohexanon 420.  
 — cyclohexanon, Derivate 421.  
 — cyclopentanon (H 599).  
 — cyclopentanoncarbonsäureäthylester (H 846).  
 — dekalol 19.  
 — desoxybenzoin 523 (H 755; E I 360).  
 — dibenzocycloheptadienon (E I 372).  
 Cyandihydro-carvon (H 640; E I 305).  
 — carvoncyanhydrin (H 464).  
 — carvondibromid (H 627).  
 — carvonhydrobromid (H 627; E I 299).  
 — carvonhydrochlorid (H 627; E I 299).  
 — carvonhydrojodid (H 627).  
 — carvonsemicarbazon (H 640).  
 — carvozim (H 640; E I 306).  
 Cyan-diphenyläther 60, 102.  
 — fluorenon 535 (H 775; E I 370).  
 — hydrindon (H 730; E I 345, 346).  
 Cyanhydrochinon-carbonsäuremethylester (E I 275).  
 — carbonsäuremethylester, Diacetat (E I 276).  
 — dimethyläther 258 (H 387; E I 184).  
 — methyläther 258.  
 Cyan-kaffeesäure 392.  
 — kresol (H 214, 223, 226, 230, 238).  
 — menthanol 13.  
 — menthanon 433.  
 — menthon 433.  
 — menthonycyanhydrin (H 463).  
 — methylenampher (H 653).  
 — methylphenylcyanbrenztraubensäure-äthylester (E I 451).  
 — methyltolylketon (H 703).  
 — naphthol 211; s. a. Oxynaphthonitril.  
 — naphtholdicarbonsäureamid 413.  
 — naphthylthioglykolsäure (E I 144, 147).  
 — phenanthrenchinon 587 (H 836, 837).  
 — phenetol 101 (H 97, 168).  
 — phenol 60, 101 (H 90, 141, 167; E I 46, 66, 78).  
 Cyanphenyl-äthylidencarbaminsäuremethylester (E I 330).  
 — chlormercaptan (E I 59).  
 — mercaptopropionsäure 77.

- Cyanphenyl-schwefelchlorid (E I 59).  
 — thioglykolsäure (H 132).  
 — thioglykolsäuremethylester (H 133).  
 — thiohydracrylsäure 77.  
 Cyan-pikrinsäure (H 148).  
 — propiophenon (H 701).  
 — pyrogallol (E I 250).  
 — pyrogallotrimethyläther 333, 346 (H 488; E I 250).  
 — resorcin 253 (H 382).  
 — resorcindiacetat 254 (H 382).  
 — resorcindiäthyläther (H 389; E I 186).  
 — resorcindimethyläther 253, 260 (H 388).  
 — resorcindimethyläther 253.  
 — resorcinnmethylätheräthyläther (H 389).  
 — selenobenzoesäure (E I 81; s. a. E I 61).  
 — selenosalicylsäure (E I 61).  
 — selenosalicylsäureäthylester (E I 62).  
 — selenosalicylsäurechlorid (E I 63).  
 — selenosalicylsäuremethylester (E I 62).  
 — styrylcarbaminsäuremethylester (E I 330).  
 — thioanisol 109 (E I 81).  
 — thiosalicylsäure (H 128).  
 — thiosalicylsäuremethylester (H 131).  
 — thiosalicylsäurenitril 77.  
 — veratrol 250, 264 (H 398).  
 — veratramsäure 382 (H 548).  
 — xylonol 161 (H 266).  
 Cyclobutan-carboylmalonsäureäthylesterimid-  
 nitril (E I 411).  
 — carboylmalonsäureäthylesternitril  
 (E I 411).  
 — dioldicarbononsäure (H 538).  
 — dioldipropionsäure 379.  
 — diontetracarbononsäuretetraäthylester  
 (E I 455).  
 — dioxalylsäure 633 (H 898).  
 — dithiontetracarbononsäure (H 939).  
 Cyclobutanolcarbononsäure 3 (H 3).  
 Cyclobutanonisobuttersäure (H 612).  
 Cyclobutylformylcyanessigsäureäthylester  
 (E I 411).  
 Cycloctryliden-acetessigester (H 653).  
 — acetessigsäure (H 653).  
 Cyclogallipharol 25 (H 41; E I 19).  
 Cyclogallipharon (H 41; E I 19).  
 Cyclogallipharsäure 173 (vgl. H 41;  
 E I 19).  
 Cyclogallipharsäure-acetat 173 (vgl. H 42).  
 — äthylester (H 42).  
 — ketoanhydrid (H 42; E I 19).  
 — methylester 173.  
 — nitrobenzoat 173.  
 Cycloheptanessigsäure-glykolsäure 329.  
 — oxalylsäure, Hydrat 596.  
 — oxalylsäuresemicarbazon 596.  
 Cycloheptanol-carbonsäure (H 7).  
 — carbononsäureamid (H 7).  
 — carbononsäurenitril 4 (H 8).  
 — essigsäure 8.  
 — essigsäureäthylester 8 (H 13).  
 — essigsäuremethylester (H 13).  
 Cycloheptanon-carbonsäureäthylester 422.  
 — cyanhydrin 4 (H 8).  
 — oxalylsäureäthylester (E I 388).  
 Cycloheptanspirooxycyclopropandicarbon-  
 säure 331.  
 Cycloheptenolcarbononsäureäthylester 422.  
 Cyclohexandiold-dicarbononsäure (H 541, 893).  
 — diondicarbononsäure (H 1046).  
 Cyclohexandiencron-crotononsäure (H 816).  
 — dicarbononsäuredinitril 635 (H 902).  
 — essigsäure 565 (E I 392).  
 — tetracarbononsäuretetraäthylester (H 940).  
 — tetracarbononsäuretetramethylester (H 940).  
 Cyclohexadienolcarbononsäure 434 (H 630).  
 Cyclohexadienoltricarbononsäure diessigsäure-  
 tetraäthylester (H 1054).  
 Cyclohexadienoltetracarbononsäure (H 589).  
 Cyclohexan-carbäthoxycyclohexandion-  
 spiran 563.  
 — diglykolsäure (E I 273).  
 Cyclohexandiold-carbonsäure (H 372).  
 — dicarbononsäure (H 539).  
 Cyclohexandioncarbononsäure-äthylester (H 793).  
 — essigsäurediäthylester 633.  
 — essigsäurediäthylestersemicarbazon 633.  
 Cyclohexandiondicarbononsäure (H 893).  
 Cyclohexandiondicarbononsäure- s. a. Succinyl-  
 — bernsteinsäure-.  
 Cyclohexandiondicarbononsäure-diäthylester 631.  
 — diäthylestersemicarbazon 631 Z. 6 v. u.  
 — dimethylester 631.  
 — dimethylester, Diacetat der Enolform 381.  
 — dimethylesterdisemicarbazon 632.  
 — dinitril 632.  
 Cyclohexandion-dicyanhydrin (H 539).  
 — propionsäure (H 794).  
 — tetracarbononsäuretetraäthylester (H 939).  
 — tetracarbononsäuretetramethylester (H 939).  
 — tetraoxalylsäure (H 943).  
 Cyclohexanessigsäure-glykolsäure (E I 229).  
 — oxalylsäure 595.  
 Cyclohexanol-bernsteinsäure 328.  
 — buttersäure 11.  
 — buttersäureäthylester 11 (H 18).  
 — carbononsäure 4 (H 4, 5, 6; E I 4).  
 — carbononsäureäthylester 4 (H 5, 6; E I 4).  
 — carbononsäureamid (H 5, 6; E I 4).  
 — carbononsäureisoamylester (H 5).  
 — carbononsäuremethylester (H 5, 6; E I 4).  
 — carbononsäurenitril 4 (H 5; E I 4).  
 — dicarbononsäure (H 469).  
 — essigsäure 4, 5 (H 8; E I 5).  
 — essigsäureäthylester 5 (E I 5).  
 — essigsäureamid 5.  
 — essigsäurebenzylidenhydrazid 5.  
 — essigsäurehydrazid 5.  
 — essigsäuremethylester (E I 5).  
 — isobuttersäure 11.  
 — isobuttersäureäthylester 11 (H 18;  
 E I 11).  
 — malonsäure 327.  
 — malonsäure, Derivate 328.  
 Cyclohexanon-dicarbononsäurediäthylester  
 (H 1013).  
 — dicarbononsäuredimethylester (H 1013).  
 — essigsäure (E I 457).  
 — tricarbononsäureessigsäuretetraäthylester  
 (H 1051).

- Cyclohexanol-propionsäure 8 (E I 8).  
 — propionsäureäthylester 9 (H 13; E I 8).  
 — propionsäuremethylester (E I 8).  
 Cyclohexanon-acetessigsäureäthylester 558.  
 — carbonsäure 421 (H 601, 602, 603; E I 292).  
 — carbonsäureäthylester 420, 421 (H 601, 602, 603).  
 — carbonsäuremethylester (H 603).  
 — carbonsäurenitril 420.  
 — carbonsäureoxim (H 602, 603; E I 292).  
 — carbonsäuresemicarbazon (H 602, 603; E I 292).  
 — cyanhydrin 4 (H 5; E I 4).  
 — dicarbonsäure (H 847).  
 — dicarbonsäurediäthylester 594 (H 847).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 411).  
 — nitrobenzoylhydrazon 567.  
 — oxalylsäure 557 (H 793).  
 — oxalylsäureäthylester 557 (H 793).  
 — oxalylsäurenitrobenzoylhydrazon 557.  
 — tetracarbonsäuretetramethylester (E I 454).  
 Cyclohexan-pentolcarbonsäure (H 578).  
 — spirocyclohexandioncarbonsäureäthylester 563.  
 Cyclohexanspirodicyclopentanon-carbonsäure 449 (E I 311).  
 — dicarbonsäure 602 (E I 415).  
 — dicarbonsäureäthylester (E I 415).  
 — tricarbonsäureäthylester 657 (E I 450).  
 — tricarbonsäuretriäthylester 658 (E I 450).  
 Cyclohexanspiromethylidicyclopentanontri-carbonsäure-methylesteräthylester 658.  
 — triäthylester 658 (E I 451).  
 Cyclohexan-spirooxycyclopropandicarbon-säure 330 (E I 231).  
 — tetrolcarbonsäure 377 (H 535; E I 270).  
 — triolcarbonsäure (H 457).  
 — triondicarbonsäurediäthylester, Trioxim (H 925).  
 Cyclohexendiol-dicarbon-säure (vgl. H 540).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 1013).  
 — dicarbonsäuredimethylester (H 1013).  
 Cyclohexanol-carbonsäureäthylester 420 (H 601, 602, 603).  
 — dicarbonsäure (H 847).  
 — dicarbonsäurediäthylester 594 (H 847).  
 Cyclohexanon-carbonsäure 434 (H 630).  
 — dicarbonsäureäthylesteressigsäure (H 925; E I 449).  
 — dicarbonsäurediäthylesteressigsäure (H 925; E I 449).  
 — dicarbonsäureessigsäuretriäthylester (H 926; E I 449).  
 — propionsäurebuttersäure (H 854).  
 — tetracarbonsäuretetraäthylester (H 937).  
 Cyclohexentriolcarbonsäure 326 (H 458).  
 Cyclohexenyl-acetessigsäure und Derivate 437.  
 — acetylmalonsäurediäthylester 599.  
 — acetylmalonsäurediäthylestersemicarbazon 599.  
 — benzoylcyanpropionsäureäthylester 615 (H 878).  
 — benzoylisobernsteinsäureäthylesternitril 615 (H 878).  
 Cyclohexenyl-diäthylacetylbenzoesäure 512.  
 — phenacylcyanessigsäureäthylester 615 (H 878).  
 — phenacylmalonsäureäthylesternitril 615 (H 878).  
 Cyclohexyl-acetessigsäure (H 618).  
 — benzophenoncarbonsäure 544.  
 — benzoylbenzoesäure 544.  
 — cyclobutanolondicarbon-säure 746 (E I 501).  
 — cyclohexandioncarbonsäureäthylester 563.  
 — decanolcarbonsäure 15.  
 — dodecanolcarbonsäure 16.  
 — glykolsäure 5 (H 8; E I 5).  
 — nonanolcarbonsäure 15.  
 — octanolcarbonsäure 15.  
 — tartronsäure, Derivate (H 459—460).  
 — undecanolcarbonsäure 15.  
 Cyclomesogallipharsäure (E I 20).  
 Cyclopentadien-dioldicarbon-säurediäthylester 631 (H 893; E I 434).  
 — oxalylsäureäthylester (H 652).  
 Cyclopentadienylglyoxylsäureäthylester (H 652).  
 Cyclopentan-bisbromessigsäurediäthylester 330.  
 — carbäthoxycyclohexandionspiran 562.  
 — dicarbomethoxycyclopentandionspiran 635.  
 — dioldioncarbonsäure (H 1013).  
 — diolisobuttersäure (H 372).  
 Cyclopentandion-carbonsäure (E I 386).  
 — carbonsäureäthylester 566.  
 — dicarbonsäureäthylester (E I 433—434).  
 — dicarbonsäurediäthylester 631 (H 893; E I 434).  
 — tricarbonsäuretriäthylester (H 934; E I 453).  
 Cyclopentanessigsäure-glykolsäure 328.  
 — oxalylsäure 594.  
 — oxalylsäure, Hydrat 594.  
 Cyclopentanol-bernsteinsäure (E I 229).  
 — buttersäure 9.  
 — buttersäureäthylester 10.  
 — carbonsäure 3 (H 4; E I 3).  
 — carbonsäureäthylester (H 4; E I 3).  
 — carbonsäurecyclohexanspiran (E I 17).  
 — carbonsäureisobuttersäure (E I 230).  
 — carbonsäureisobuttersäurediäthylester (E I 230).  
 — carbonsäuremethylester (E I 3).  
 — carbonsäurenitril 4.  
 — dicarbonsäure 326.  
 — dicarbonsäurediäthylester 326.  
 — essigsäure 4 (E I 4).  
 — essigsäureäthylester 4 (H 6; E I 5).  
 — essigsäuremethylester (H 6).  
 — fumsäure (E I 231).  
 Cyclopentanolondicarbon-säurecyclohexan-spiran 745.  
 Cyclopentanolpentacarbon-säure-essigsäure-hexaäthylester 418.  
 — tetraäthylesteressigsäure 418.  
 Cyclopentanol-propionsäure 8 (H 12).  
 — propionsäureäthylester 8.  
 — tricarbonsäureessigsäure 417.  
 Cyclopentanoncarbonsäure 419 (H 599; E I 291).

Cyclopentanoncarbonsäure-äthylester 419 (H 597, 600; E I 291).  
 — äthylestersemicarbazon 419 (H 599).  
 — cyclohexanspiran (E I 306).  
 — essigsäure, Derivate (H 847).  
 — methylester (H 597; E I 291).  
 — methylestersemicarbazon (H 597).  
 — nitril (H 599).  
 — nitrilsemicarbazon (H 599).  
 — oxim (H 599; E I 291).  
 — semicarbazon (H 599; E I 291).  
 Cyclopentanon-cyanhydrin 4.  
 — dicarbonsäure 593 (H 845).  
 — dicarbonsäureäthylesternitril (H 846).  
 — dicarbonsäurediäthylester 593 (H 845; E I 410).  
 — dicarbonsäurediäthylesteroxim (H 845).  
 — dicarbonsäuredimethylester (H 845).  
 — dicarbonsäureessigsäuretriäthylester 652.  
 — dicarbonsäuresemicarbazon 593, 594 Z. 5 v. o.  
 — dioxalylsäure (E I 448).  
 — essigsäure 421 (H 603).  
 — essigsäureäthylester (H 603).  
 — essigsäureäthylestersemicarbazon (H 603).  
 — essigsäurepropionsäure 596.  
 — essigsäurepropionsäuresemicarbazon 596.  
 — essigsäuresemicarbazon 421.  
 — isobuttersäure (H 614).  
 — isovaleriansäure 429.  
 — oxalylsäureäthylester (H 793; E I 387).  
 — tricarbonsäuretriäthylester 652 (H 924; E I 447).  
 Cyclopentanoxocarbocyclopentanspiran 439.  
 Cyclopentanspiro-cyclohexandioncarbonsäure-äthylester 562.  
 — cyclopentandiondicarbonsäuredimethylester 635.  
 — cyclopentanoncarbonsäure 439.  
 — dicyclopentanoloncarbonsäure 674.  
 — dicyclopentanoncarbonsäure 449.  
 — dicyclopentanondicarbonsäure 602.  
 — dicyclopentanontricarbonsäureäthylester 657.  
 — dicyclopentanontricarbonsäurediäthylester 657.  
 — dicyclopentanontricarbonsäuretriäthylester 657.  
 — oxycyclopropandicarbonsäure 330.  
 Cyclopentantrion-carbonsäureäthylester (E I 412).  
 — dicarbonsäurediäthylester 654 (H 925).  
 Cyclopentenol-carbonsäureäthylester 419 (H 597; E I 291).  
 — dioncarbonsäure (E I 483).  
 Cyclopentenoloncarbonsäureäthylester 556.  
 Cyclopentenon-essigsäureacrylsäure 601.  
 — essigsäurepropionsäure 599.  
 — essigsäurepropionsäuresemicarbazon 599.  
 — isobuttersäure 436.  
 — isobuttersäuresemicarbazon 436.  
 — tetracarbonsäuretetraäthylester (H 937).  
 Cyclopentenyl-decanolcarbonsäure 23.  
 — dodecanoncarbonsäure 448.

Cyclopentyl-decanolcarbonsäure 15.  
 — dodecanolcarbonsäure 16.  
 Cyclopentylidenacetessigsäure 436.  
 Cyclopropencyclopentandiondicarbonsäurespiran (E I 439).  
 Cyclopropanol-carbonsäure 3.  
 — dicarbonsäure 324.  
 — dicarbonsäurecycloheptanspiran 331.  
 — dicarbonsäurecyclohexanspiran 330 (E I 231).  
 — dicarbonsäurecyclopentanspiran 330.  
 Cyclopropylmilchsäure (E I 3).  
 Cymoylbenzoesäure 534.

## D.

Daphnetinsäuretriäthyläther (H 507).  
 Decarboxy dibromcarminsäure 779.  
 Dehydro-amarsäure (E I 384).  
 — apocholsäure vgl. 578.  
 — benzalbisacetessigester (H 877).  
 — chinovasäure 366.  
 — chinovasäureanhydrid 366.  
 — cholsäure vgl. 614.  
 — desoxycholsäure vgl. 574.  
 — dioxyparasantoninsäure (H 808).  
 — diprotocatechusäure (H 587).  
 — divanillinsäure (E I 289).  
 — diveratrumsäure (H 587).  
 — isodesoxycholsäure vgl. 574.  
 Dekahydro-naphthoylbenzoltricarbonsäure 660.  
 — pelandjausäuremethylester 16.  
 Dekalol-carbonsäure 19.  
 — carbonsäurenitril 19.  
 — essigsäure 22.  
 — essigsäuremethylester 22.  
 Dekalon-carbonsäureäthylester 440, 441.  
 — cyanhydrin 19.  
 — oxalylsäureäthylester 563.  
 Dekaloylbenzoltricarbonsäure 660.  
 Dekalyl-benzophenoncarbonsäure 545.  
 — benzoylbenzoesäure 545.  
 Dermatol 338 (H 477; E I 237).  
 Desencin 98.  
 Desmotropo-santonigsäure (H 317, 322).  
 — santonigsäuremethylester (H 322).  
 — santoninsäure 301 (H 441).  
 Desoxybenzoin-benzalacetessigester (H 842, 984).  
 — carbonsäure 523 (H 756, 757; E I 361).  
 — carbonsäureäthylamid (H 756).  
 — carbonsäureäthylester (H 754).  
 — carbonsäureamid (H 754, 756).  
 — carbonsäureazin (H 757).  
 — carbonsäurementhylester (E I 360).  
 — carbonsäuremethylanid (H 758).  
 — carbonsäuremethylester (H 754, 756).  
 — carbonsäurenitril (H 755; E I 360).  
 — carbonsäureoxim (H 754).  
 — dicarbonsäure 618 (H 885).  
 Desoxy-biliansäure vgl. 658.  
 — carminsäure 776.

- Desoxy-cholsäure vgl. 202.  
 — glycyrrhetin vgl. 699.  
 — hydrangenolsäure 314.  
 — phyllodulcinsäure 370.  
 — phyllodulcinsäuremethylester 370.  
 Desyl-benzoessäure 550.  
 — buttersäure (E I 367).  
 — cyanessigsäure 619.  
 — cyanessigsäureäthylester 619.  
 — cyanessigsäuremethylester 619.  
 — diphenyllessigsäure 555.  
 — diphenylmethancarbonsäure 555.  
 — essigsäure (H 764; E I 362).  
 Deyliden-bicyanessigsäureäthylester 606.  
 — cyanessigsäure 624.  
 — cyanessigsäureäthylester 625.  
 — cyanessigsäuremethylester 625.  
 — essigsäure (H 777).  
 — malonsäure (H 889).  
 — malonsäureäthylester (H 889).  
 — malonsäureäthylester (H 889).  
 — malonsäurenitril 624.  
 — propionsäure (H 780).  
 Desyl-isobuttersäure (H 772).  
 — propionsäure (H 769, 770; E I 365).  
 — zimtsäure (H 789).  
 Di- s. a. Bis-.  
 Diacetylbernsteinsäure 745 Anm.  
 Diacetophenoncarbonsäure (H 691).  
 Diacetoxy-acetoxybenzyl-naphthoesäureäthylester (E I 266).  
 — benzochinondicarbonsäureäthylester (H 1047).  
 — benzoessäure 252, 262, 267 (H 386, 396; E I 174, 177, 181, 188).  
 — benzoessäuremethylester (E I 175, 182).  
 — benzonitril 254 (H 382; E I 192).  
 — benzophenoncarbonsäure 739 (E I 492).  
 Diacetoxybenzyl-benzoessäure 739 (E I 492).  
 — chlorid 253, 264, 267.  
 — oxybenzoessäure 333 (E I 241).  
 — oxybenzoessäuremethylester (E I 243).  
 Diacetoxybenzyliden-cyanessigsäure 392.  
 — cyanessigsäureäthylester 392.  
 — cyanessigsäureamid 392.  
 — malonsäuredinitril 393.  
 Diacetoxy-chinondicarbonsäureäthylester (H 1047).  
 — cyanzimtsäure 392.  
 — cyanzimtsäureäthylester 392.  
 — cyanzimtsäureamid 392.  
 — cyclohexandiendicarbonsäuredimethylester 381.  
 — dibenzamid 101.  
 — dibenzoylperoxyd 55.  
 — dicyanocyclohexadien 381.  
 — dihydroxyromellitsäuretetraäthylester (H 591).  
 — dihydroxyromellitsäuretetramethylester (H 591).  
 — dihydroterephthalsäureäthylester (H 542; E I 274).  
 — dimethyldibenzamid 136.  
 Diacetoxy-dimethyldiisopropyldiphenylacetoneitril 316, 317.  
 — dimethylisopropyldiphenylacetoneitril 316.  
 — dimethyltriphenylmethancarbonsäure (H 456).  
 — dinaphthylmethancarbonsäure 402.  
 — diphensäure (H 566).  
 Diacetoxydiphenyl-adipinsäureäthylester (E I 282).  
 — amylenricarbonsäuretriäthylester (H 589).  
 — bernsteinsäuredinitril (H 567).  
 — butandiendicarbonsäuredinitril (H 572).  
 — dicarbonsäure (H 566).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 280).  
 — fulgensäureäthylester (H 572).  
 — methandicarbonsäure (H 567; E I 281).  
 — sulfoncarbonsäure 72.  
 Diacetoxy-methylbenzoessäure (E I 204).  
 — methylcarboxyphenyllessigsäure 390.  
 — naphthoesäure (H 443, 444).  
 — naphthoesäureäthylester (H 442).  
 — naphthylbenzylcyanid (H 453).  
 — phenyllessigsäure 270 (H 409).  
 — phenylnaphthoesäureäthylester 321.  
 — phthalsäuremethylesternitril (E I 276).  
 — pyromellitsäuretetraäthylester (H 593).  
 — pyromellitsäuretetramethylester (H 592).  
 — stilbencarbonsäure 318.  
 — terephthalsäure 385 (H 555).  
 — terephthalsäureäthylester (H 556; E I 277).  
 — triphenylacetoneitril 322 (E I 228).  
 — triphenylmethancarbonsäure 322 (H 456).  
 — triphenylmethancarbonsäuremethylester 322.  
 — zimtsäure 295 (H 438; E I 212).  
 — zimtsäuremethylester 295.  
 Diacetyl-äthylbenzoessäure 573.  
 — äthylbenzoessäureäthylester 572, 573.  
 — benzoylgallussäure (E I 241).  
 — benzoylgallussäuremethylester (E I 243).  
 — benzoylpyrogallolcarbonsäure 333.  
 — biscyanbenzoylmethan (E I 453).  
 — brenzchinovasäure 198.  
 — bromprotocatechusäure (H 400).  
 — cyclobutandicarbonsäure (H 899).  
 — cyclohexandiendicarbonsäure (H 934).  
 — dinitrogallussäureäthylester (H 492).  
 — disilicylamid 59.  
 — emodinsäuremethylester 767.  
 — evernsäure (E I 204).  
 — galloflavindimethyläther (E I 238).  
 — gallussäure 341 (H 482; E I 240).  
 — gentisinsäure (H 386; E I 181).  
 — gentisinsäuremethylester (E I 182).  
 — hederagenin 307.  
 — hederageninäthylester 309.  
 — hederageninmethylester 308.  
 — homoprotocatechusäure (H 409).  
 — hydrangeensäure 318.  
 — hydroxantonsäuremethylester (H 434).  
 — isohdrangenol 318.

- Diacetyl-isophotosantonsäure (H 987).  
 — kaffeesäure 295 (H 438; E I 212).  
 — kaffeesäuremethylester 295.  
 — malol 204.  
 — mandelsäureamidin (H 208).  
 — metasantonsäure (H 812).  
 — methylbenzoesäure 572.  
 — oleanolsäure 202.  
 — oxymandelsäure 270.  
 — oxyphenylessigsäureamidin (H 208).  
 — protocatechusäure 262 (H 396; E I 188).  
 — protocatechusäurechlorid 264.  
 — protocatechusäurenitril (E I 192).  
 — prunol 204.  
 — pyrogallolcarbonsäure 332.  
 — resorcylsäure 252 (E I 177).  
 — resorcylsäurenitril 254 (H 382).  
 — rhein (H 1034; E I 510).  
 — rheinäthylester (H 1035).  
 — rheinbenzylester (E I 511).  
 — rheinisobutylester (E I 511).  
 — rheinisopropylester (E I 510).  
 — rheinphenylester (E I 511).  
 — rheinpropylester (E I 510).  
 — salicylamid (E I 45).  
 — succinylbernsteinsäurediäthylester (H 542; E I 274).  
 — ursolsäure 204.  
 — vinylsalicylsäuremethylester 736.
- Diäthoxy-acetylbenzoesäureäthylester (H 1001).  
 — benzilsäure 369 (vgl. E I 262).  
 — benzochinondimalonsäuretetraäthylester (vgl. H 1054).  
 — benzoesäure 249 (H 380, 395, 405).  
 — benzoesäureacetonylester (H 406).  
 — benzoesäureäthylester (H 381, 397, 405).  
 — benzonitril (H 389; E I 186).  
 — benzophenoncarbonsäure (H 1008).  
 — benzoylbenzoesäure (H 1008).  
 — benzoylbrenztraubensäureäthylester (H 1020, 1021).  
 — benzylacetessigsäureäthylester (E I 396).
- Diäthoxybismethoxyphenyl-azimethylen (H 175).  
 — cyanocyclohexancarbonsäureäthylester 768.
- Diäthoxy-bromdimethoxybenzoylpropion-  
 säureäthylester 752.  
 — chinondimalonsäuretetraäthylester (H 1054).  
 — dioxobutylbenzoesäureäthylester (H 1022).  
 — diphenylcyanocyclohexancarbonsäure-  
 methylester 627.  
 — diphenylessigsäure (H 445).  
 — diphenylessigsäureäthylester (H 445).  
 — diphenylessigsäuremethylester (H 445).  
 — diphenylpropionsäureäthylester 524.  
 — formylacetophenoncarbonsäureäthylester (H 1021).  
 — isophthalsäure (H 554).  
 — mandelsäure (H 493).  
 — oximinophenylessigsäure (H 988).
- Diäthoxy-oxymethylenacetophenoncarbon-  
 säureäthylester (H 1021).  
 — phenoxyzimtsäureäthylester (H 302).  
 — phenylglyoxylsäure (H 987).  
 — phenylglyoxylsäureoxim (H 988).  
 — phenylpropionsäure (H 673; E I 327).  
 — phenylpropionsäureäthylester (H 679; E I 320, 329).  
 — phtalsäure 384 (H 550).  
 — pikrylacrylsäureäthylester (H 725).  
 — trinitrophenylacrylsäureäthylester (H 725).
- Diäthoxytriphenyl-acetonitril (E I 228).  
 — essigsäure (H 454).  
 — essigsäureäthylester (H 455).  
 — methancarbonsäure (H 454).  
 — methancarbonsäureäthylester (H 455).
- Diäthoxyzimtsäure 292 (H 435).
- Diäthylacetyl-acenaphthencarbonsäure (E I 369).  
 — anthracencarbonsäure (E I 379).  
 — naphthalincarbonsäure (E I 354).  
 — naphthoesäure (E I 354).  
 — tetrahydronaphthalincarbonsäure 510.  
 — tetrahydronaphthoesäure 510.  
 — tetralincarbonsäure 510.
- Diäthyläther-nitroprotocatechusäure (E I 194).  
 — protocatechusäure (H 395).  
 — protocatechusäureäthylester (H 397).  
 — resorcylsäure (H 380, 405).  
 — resorcylsäureacetonylester (H 406).  
 — resorcylsäureäthylester (H 381, 405).  
 — resorcylsäurenitril (H 389; E I 186).  
 — umbellsäure (H 435).
- Diäthylamino-acetoxybenzamid (E I 46).  
 — acetoxybenzoesäureäthylester (E I 35).  
 — acetoxybenzoesäuremethylester (E I 34).  
 — acetylsalicylamid (E I 46).  
 — acetylsalicylsäureäthylester (E I 35).  
 — acetylsalicylsäuremethylester (E I 34).  
 — äthoxybenzoesäureäthylester (E I 35).  
 — äthoxybenzoesäureallyylester 97.  
 — äthoxybenzoesäuremethylester (E I 72).  
 — äthyläthersalicylsäureäthylester (E I 35).  
 — campherlyglykolsäure (H 798).
- Diäthyl-anemonin 602.  
 — benzalacetessigsäureäthylester (H 739).  
 — benzoylessigsäureäthylester 495 (H 721).  
 — benzylacetondicarbonsäurediäthylester (E I 421).  
 — camphoformolamincarbonsäure (H 798).  
 — carboxynaphthylphosphat (H 329).  
 — chlorformyl-naphthylphosphorsäure-  
 dichlorid (H 333).  
 — cinnamoylessigsäureäthylester (H 739).
- Diäthylcyclo-butandioncarbonsäureäthylester (E I 388).  
 — butandioncarbonsäuremethylester (E I 388).  
 — butandiondicarbonsäurediäthylester (H 900; E I 438).  
 — butanoncarbonsäuremethylester 426.  
 — butanoncarbonsäuresemicarbazon 426.

- Diäthylcyclo-butenoloncarbonsäureäthylester**  
 (E I 388).  
 — butenoloncarbonsäuremethylester  
 (E I 388).  
 — hexandiondicarbonsäurediäthylester  
 (H 900).  
 — propanoldicarbonsäure 328.  
 — propanoldicarbonsäurediäthylester 328.  
**Diäthyl-erythrophansäure 663.**  
 — indandioncarbonsäure 577.  
 — indandiondicarbonsäure 639 (E I 441).  
 — indandiontricarbonsäure 663.  
 — malonylbisacetylsalicylamid 59.  
 — malonyldiphensäure (E I 444).  
 — methoxyphenylthioacetamid 113.  
**Diäthylon- s. Diacetyl.**  
**Diäthyl-oxymethoxybenzoylessigsäure**  
 (E I 488).  
 — phenylcyclohexandioncarbonsäuremethyl-  
 ester (H 828).  
 — phenyldihydroresorcylsäuremethylester  
 (H 828).  
 — salicylamidoxim (H 100).  
 — salicylbenzamidin (E I 44).  
 — salicyloxyäthylamin (H 85).  
 — succinylornsteinsäurediäthylester  
 (H 900).  
 — xanthophansäure 662.  
 — xanthophansäure, Benzoylderivat 662.  
**Diallyl-benzoylessigsäureäthylester 512.**  
 — cyclobutanioncarbonsäureäthylester  
 (E I 393).  
 — cyclobutenoloncarbonsäureäthylester  
 (E I 393).  
 — salicylsäure (E I 143).  
 — salicylsäuremethylester (E I 143).  
**Diamantgelb (H 57 Z. 2 v. o.).**  
**Diaminechtrot (H 57 Z. 3 v. o.).**  
**Diaminocyclohexadiendicarbonsäure-diäthyl-  
 ester (H 897; E I 436).**  
 — dialylester (E I 436).  
 — diisobutylester (E I 436).  
 — dimethylester (E I 434).  
 — dipropylester (E I 436).  
**Diaminodihydropyromellitsäuretetraäthyl-  
 ester (H 939).**  
**Diamyl-aminocampherlyglykolsäure**  
 (H 798).  
 — camphorformolamincarbonsäure (H 798).  
**Dianhydribisdiketohydrindencarbonsäure**  
 (H 923).  
**Dianisal-bernsteinsäure (H 572).**  
 — lävulinsäure (E I 497).  
 — propionsäure (H 452).  
**Dianis-benzhydroxylamin (H 174).**  
 — hydroxamsäure (H 171).  
 — hydroxamsäureäthyläther (H 173).  
 — hydroxamsäuremethyläther (H 173).  
 — hydroximsäurebenzozat (H 174).  
**Dianisoyl-äthylenbischydrochinon 98.**  
 — disulfid 110.  
 — dulcit (E I 74).  
 — harnstoff (H 166).  
**Dianisoyl-hydrazin (H 175).**  
 — hydroxylamin (H 171).  
 — isobuttersäure (H 1033).  
 — isophthalsäure 774.  
 — mannit (E I 74).  
 — oxyanthrachinon 99.  
 — peroxyd (H 163).  
 — terephthalsäure 774.  
 — tetrasulfid 110.  
 — trisulfid 110.  
**Dianisyllävulinsäure (E I 494).**  
**Dianthrachinonyl-dicarbonsäure 665 (H 937;  
 E I 454).**  
 — dicarbonsäurediamid (H 937).  
**Di aspirin 43 (H 68; E I 30).**  
**Diazo-benzoylessigester (E I 394).**  
 — benzoylessigsäureäthylester (E I 394).  
 — benzoylessigsäuremethylester (E I 394).  
 — cinnamoylessigsäuremethylester (E I 398).  
 — methylbenzoesäureäthylester 465.  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 316).  
 — phenylmethancarbonsäureäthylester 465.  
 — phenylmethancarbonsäuremethylester  
 (E I 316).  
 — trimethylcyclopentancarbonsäuremethyl-  
 ester 426.  
**Dibenzal-benzoylpropionsäure (H 790).**  
 — ketocyclogeraniolancarbonsäureäthyl-  
 ester (H 785).  
 — lävulinsäure (H 782; E I 377).  
 — thiodiglykolsäure 186 (H 305; E I 135).  
 — toluylpropionsäure (E I 386).  
**Dibenzanishydroxylamin (H 162).**  
**Dibenzanthrondicarbonsäure 652.**  
**Dibenzhydroximsäureanisat (H 162).**  
**Dibenzhydril-acetessigsäuremethylester**  
 (H 792).  
 — acetessigsäurephenylester (H 792).  
 — ätherdiessigsäure (E I 156).  
 — ätherdiessigsäurediäthylester (E I 156).  
 — disulfiddicarbonsäure (E I 154).  
 — disulfiddicarbonsäuredimethylester  
 (E I 154).  
**Dibenzo-cycloheptadienoncarbonsäureäthyl-  
 ester (E I 371).**  
 — cycloheptadienoncarbonsäurenitril  
 (E I 372).  
 — perylenchinondicarbonsäure 651.  
**Dibenzoyl-acetessigsäureäthylester 625, 693**  
 (H 889).  
 — acetessigsäurementhylester 693.  
 — acetondicarbonsäure (E I 452).  
 — äpfelsäure (H 1045).  
 — äthantetracarbonsäuretetraäthylester  
 668.  
 — benzoesäure (H 841).  
 — benzoldicarbonsäure 647 (E I 445).  
 — benzoltricarbonsäure (H 936).  
 — benzoyloxybenzamid (H 95).  
 — bernsteinsäurediäthylester 641 (H 913,  
 914, 915).  
 — bernsteinsäurediäthylester, Diacetat und  
 Dibenzozat der Dienolform (H 572).



- Dibenzoyl-bromessigsäureäthylester** (H 831).  
 — butadiendicarbonsäuredinitril (E I 444).  
 — capronsäureäthylester (H 834).  
 — diacetonitril (H 818).  
 — dibenzylmalonsäurediäthylester 650.  
 — dicyanbutadien (E I 444).  
 — disalicylamid (H 95).  
**Dibenzoylen-benzoesäure** (E I 410).  
 — phenylbenzoesäure (H 844, 845).  
**Dibenzoyl-essigsäure** (H 830; E I 400).  
 — essigsäureäthylester (H 831; E I 400).  
 — essigsäurementhylester (E I 400).  
 — essigsäurenitril (H 831).  
 — fumarsäure (H 919).  
 — gallussäure 341.  
 — glutarsäurediäthylester (H 916).  
 — hederagenin 307.  
 — homogentisinsäure 268 (H 408).  
 — homogentisinsäureäthylester 268.  
 — homogentisinsäureamid (H 408).  
 — homogentisinsäuremethylester 268.  
 — hydrangeasäure 318.  
 — indencarbonsäureäthylester 592.  
 — indencarbonsäuremethylester 592.  
 — isobuttersäure (H 833).  
 — isohydrangenol 318.  
 — isophthalsäure 647 (E I 445).  
 — kaffeesäure (H 438).  
 — kaffeesäureäthylester (H 438).  
 — maleinsäure (H 919).  
 — malonester 362.  
 — mesitylensäure (H 842).  
 — methancarbonsäure (H 832).  
 — methancarbonsäureäthylester (E I 400).  
 — methantetracarbonsäure (H 942).  
**Dibenzoyloxy-anthrachinoncarbon säure** (E I 510).  
 — benzal malonsäure (H 562).  
 — benzonitril (H 399).  
 — benzoylpropionsäure 729.  
 — dihydropyromellitsäuretetraäthylester (H 591).  
 — dihydroterephthalsäurediäthylester (H 542).  
 — dimethyltriphenylacetamid 323.  
 — dinaphthylsulfiddicarbon säuredimethylester 310, 311.  
 — diphenylfulgensäurediäthylester (H 572).  
 — methylphenyllessigsäurenitril (E I 209).  
 — phenyllessigsäure 268 (H 408).  
 — phenyllessigsäureamid (H 408; E I 200).  
 — phenyllessigsäurenitril (E I 200).  
 — pyromellitsäuretetraäthylester (H 593).  
 — stilbencarbon säure 318.  
 — terephthalsäurediäthylester (H 557).  
 — triphenylacetamid 321.  
 — zimtsäure (H 438).  
 — zimtsäureäthylester (H 438).  
**Dibenzoyl-propionsäure** (H 833).  
 — propionsäureäthylester (H 832, 833; E I 401).  
 — propionsäureäthylesterhydrazon (H 832).  
**Dibenzoyl-propionsäureäthylestersemi-carbazon** (H 832).  
 — protocatechusäurenitril (H 399).  
 — rhein (E I 510).  
 — salicylamidoxim (H 100).  
 — salicylamid (H 95).  
 — succinyllobernstainsäurediäthylester (H 542).  
 — terephthalsäure 647 (E I 445).  
 — thiosalicylsäureamid 76.  
 — trimesinsäure (H 936).  
 — uvitinsäure (H 922; E I 445).  
**Dibenzyl-acetessigsäure** 533 (H 771).  
 — acetessigsäureäthylester 533 (H 771).  
 — acetessigsäurementhylester (E I 367).  
 — acetessigsäuremethylester (E I 367).  
 — acetondicarbon säure (H 886).  
 — acetophenoncarbon säure 552.  
 — acetylbenzoesäure 552.  
 — acetylglykolsäure (H 350).  
 — ätherdicarbon säure 120 (H 232, 240).  
 — ätherdicarbon säurediäthylester 121.  
 — benzoylessigsäure 552.  
 — cyanid (H 762).  
 — cyclohexandiondicarbon säurediäthylester (H 920).  
 — disulfiddicarbon säure (H 213, 233).  
**Dibenzylglykolsäure** (H 350).  
**Dibenzylglykolsäure-äthylester** (H 350).  
 — amid (H 350).  
 — diäthylamid 228.  
 — methylester (H 350).  
 — nitril (H 350).  
**Dibenzyliden- s. Dibenzal.**  
**Dibenzylketoncyanhydrin** (H 350).  
**Dibenzyl- s. a. Oxydibenzyl.**  
**Dibenzyl-oxycampholsäure** (H 364).  
 — oxydihydroterephthalsäurediäthylester (H 541, 542).  
 — oxyterephthalsäurediäthylester (H 556).  
 — phenolphthalein vgl. 377.  
 — succinyllobernstainsäurediäthylester (H 541, 542).  
 — sulfiddicarbon säure 118 (H 232, 241).  
 — trisulfiddicarbon säure (H 213).  
 — trisulfiddicarbon säurediamid (H 213).  
 — weinsäure (H 568).  
**Dibromacetophenoncarbon säure** (H 694).  
**Dibromacetoxy-benzoesäure** (H 179; E I 79).  
 — benzoesäureazid 64.  
 — benzonitril 64 (H 180).  
 — benzoylchlorid 64.  
 — dimethylbenzamid 163.  
 — dimethylbenzonitril 162, 163.  
 — dimethylbenzylcyanid (H 274).  
 — dimethylphenyllessigsäurenitril (H 274).  
 — oxohydrindencarbon säuremethylester (vgl. H 966).  
 — phenylpropionsäureäthylester (H 690).  
 — zimtsäure 176.  
**Dibromacetyl-benzoesäure** (H 694).  
 — cumarsäure 176.  
 — salicylsäure (H 110).

- Dibromaetyl-tropasäureäthylester (H 690).  
 — vanillinsäurenitril 265, 266.  
 Dibromäthoxy-benzoylpropionsäure 682.  
 — benzoylpropionsäureäthylester 682.  
 — benzoylpropionsäuremethylester 682.  
 — hexahydrobenzoesäure (H 6).  
 — phenylpropionsäure (H 243).  
 — phenylpropionsäureäthylester (H 243).  
 — stilbencarbonsäurenitril (H 358).  
 Dibrom-allyloxybenzoesäure 104.  
 — anisoylpropionsäure 682.  
 — anisoylpropionsäureäthylester 682.  
 — anisoylpropionsäuremethylester 682.  
 — anissäure 104 (H 179; E I 79).  
 — anissäureäthylester (H 179).  
 — anissäuremethylester (H 179).  
 — atrolactinsäure (H 260).  
 — bensilsäure (E I 153).  
 — benzobenzanthroncarbonsäure 555.  
 Dibrombenzochinon-bisbrommalonsäuretetra-  
 äthylester (E I 456).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 902; E I 439).  
 — dicarbonsäuredinitril (H 902).  
 — dimalonsäuretetraäthylester (E I 456).  
 — oxycarboxyphenylimid (H 63).  
 Dibrombenzophenoncarbonsäure (H 751).  
 Dibrombenzoyl-benzoesäure (H 751).  
 — oxyfluorenylidenessigsäureäthylester 241.  
 — oxyfluorenylidenessigsäuremethylester 241.  
 — propionsäure 483 (H 698).  
 — propionsäuresemicarbazon 483.  
 — valeriansäure (H 716).  
 Dibrom-bicyclononandiontetracarbonsäure-  
 tetramethylester 667.  
 — brasilinsäure (H 1043).  
 — brenzocatechincarbonsäure (E I 175).  
 — brenzocatechincarbonsäuremethylester  
 (E I 175).  
 — bromäthoxyphenylpropionsäure (H 244).  
 — bromdimethoxybenzoylpropionsäure 729.  
 — bromdimethoxybenzoylpropionsäure-  
 äthylester 730.  
 — bromdimethoxybenzoylpropionsäure-  
 methylester 730.  
 — brommethoxyphenylpropionsäure 145, 147  
 (H 243, 247).  
 — camphonsäure (H 619).  
 — carboxymethoxyphenylpropionsäure  
 (H 243).  
 — carboxymethylthiosalicylsäure (E I 60).  
 — carminonmethyläthercarbonsäuremethyl-  
 ester (H 1005).  
 — carminsäure 778.  
 — chinonbisbrommalonsäuretetraäthylester  
 (E I 456).  
 — chinondicarbonsäurediäthylester (H 902;  
 E I 439).  
 — chinondicarbonsäuredinitril (H 902).  
 — chinondimalonsäuretetraäthylester  
 (E I 456).  
 — chlorformylphenylmetaphosphit (H 111).  
 — chlorformylphenylphosphorsäuretetra-  
 chlorid (H 112).  
 Dibrom-chlorphenylmethoxyphenylpropion-  
 säurenitril (H 347).  
 — chlorphenylsulfonaacetophenon (E I 316).  
 — cumarsäure 176.  
 — cumarsäureäthylester 176.  
 — cumarsäuremethylester 176.  
 — cyancarvomenthon (H 627).  
 — cyanphenol 64 (H 112, 180).  
 — cyclobutanbisbromglykolsäure (H 698).  
 — cyclogallipharssäureäthylester (H 42).  
 — cyclohexanondicarbonsäurediäthylester  
 594.  
 — cyclohexantricarbonsäure (H 457).  
 — diacetoxybenzoesäure (E I 179, 196).  
 — diacetylnaphthoesäure (H 444).  
 — dibenzoyloxycarboxyphenyläthylester  
 (H 558).  
 — dibromacetoxydimethylbenzoyloxy-  
 dimethylphenyllessigsäurenitril (H 274).  
 — dibromäthoxyphenylpropionsäure  
 (H 244).  
 — dibrommethoxymethylphenylpropion-  
 säure (E I 118).  
 Dibromdibrommethoxyphenyl-butancarbonsäure  
 (H 276).  
 — isobuttersäure (H 269).  
 — propionsäure (H 244).  
 Dibrom-dibromoxyphenylpropionsäure  
 (H 247).  
 — dicyanichinon (H 902).  
 — dicyanhydrochinon (H 552).  
 — dihydroshikimisäure (H 457).  
 Dibromdimethoxy-benzoesäure (H 401).  
 — carbäthoxybenzylfluoren 324.  
 — carbäthoxybenzylidenfluoren 324.  
 — carboxybenzylidenfluoren 324.  
 — hydrozimsäure 280 (E I 205).  
 — hydrozimsäureäthylester 280 (H 425).  
 — hydrozimsäuremethylester 281.  
 — methylbenzoesäuremethylester 277.  
 — phenylpropionsäure 280 (E I 205).  
 — phenylpropionsäureäthylester 280 (H 425).  
 Dibromdimethyl-aurindicarbonsäure (E I 519).  
 — benzoldioxalylsäure 638.  
 — bicyclopentanoncarbonsäure 435 (E I 301).  
 — cyanmethylphenyldibromacetoxydimethyl-  
 benzyläther (H 274).  
 — cyclopentanoncarbonsäuremethylester 424.  
 — cyclopentanoncarbonsäure 435 (E I 301).  
 Dibrom-dinitrodioxytriphenylmethancarbonsäure  
 323.  
 — dinitrooxybenzoesäure (H 124).  
 — dinitrophenolphthalin 323.  
 — dinitrosalicylsäure (H 124).  
 — dioxomethoxyphenylcapronsäuremethyl-  
 ester (E I 490).  
 — dioxophenylcapronsäureäthylester 571.  
 — dioxophenylcapronsäuremethylester  
 (E I 397).  
 — dioxotriphenylheptancarbonsäureäthyl-  
 ester (E I 409).  
 Dibromdioxycarbonsäure 255 (H 382; E I 175,  
 179, 186, 196).

- Dibromdioxy-benzoessäuremethylester** (E I 175).  
 — benzophenoncarbonsäure 740 (H 1008).  
 — benzophenoncarbonsäureäthylester (E I 493).  
 — benzoylbenzoessäure 740 (H 1008).  
 — benzoylbenzoessäureäthylester (E I 493).  
 — dimethylfuchsondicarbonsäure (E I 519).  
 — dimethyltriphenylmethancarbonsäure (H 456).  
 — isophthalsäure 384.
- Dibromdioxymethyl-benzoessäure** (H 417).  
 — benzoessäureäthylester 275 (H 418).  
 — benzoessäureisoamylester (H 418).  
 — benzoessäuremethylester (H 418).
- Dibromdioxy-naphthoesäure** (H 444).  
 — oxohydrindentricarbonsäure (E I 524).  
 — phthalsäuredinitril (H 552).  
 — propylbenzoessäure 288.  
 — propylbenzoessäureäthylester 288.  
 — terephthalsäure 386 (H 557).  
 — terephthalsäurediäthylester (H 558).  
 — terephthalsäurediäthylester, Benzoat (H 558).  
 — terephthalsäuredimethylester (E I 277).  
 — trimethylfuchsondicarbonsäure (E I 519).  
 — triphenylmethancarbonsäure 322.
- Dibrom-diphenacyldicarbonsäure** (H 916).  
 — diphenyläthyloncylohexanondicarbonsäurediäthylester (H 920).  
 — diphenyldisulfidcarbonsäure 78.  
 — diphenyldisulfiddicarbonsäure (H 149).  
 — fluorenoncarbonsäure (E I 370).
- Dibromfluoren-oxalsäure** 537.  
 — oxalsäure, Derivate der Ketonform 537, 538.  
 — oxalsäureäthylesterenolbenzoat 241.  
 — oxalsäuremethylesterenolbenzoat 241.  
 — oxyessigsäureäthylester 234.  
 — oxyessigsäuremethylester 234.
- Dihrom-formylhydrozimsäure** (H 703).  
 — gallamid (H 491).  
 — gallussäure 347 (H 490; E I 251).  
 — gallussäureäthylester (H 491).  
 — gallussäuremethylester (H 491; E I 251).  
 — hederagenin 307.  
 — hederageninmethylester 309.  
 — hydrochinondimalonsäuretetraäthylester (E I 290).  
 — hydrocumarsäure (H 243, 246).  
 — hydrocumarsäureessigsäure (H 243).  
 — hydrocumarsäuremethylester (H 246).  
 — kresolphthalin (H 456).  
 — kresotinsäure 128 (H 224, 232, 236).  
 — kresoxyphenylpropionsäuremethylester (H 684).  
 — lecanorsäure (H 416).  
 — menthanoncarbonsäurenitril (H 627).  
 — metasantonin (H 805, 806).
- Dibrommethoxy-acetoxybenzonitril** 265, 266.  
 — benzoessäure 84, 104 (H 110, 179; E I 49, 67, 79).  
 — benzoessäureäthylester (H 179).  
 — benzoessäuremethylester (H 179).
- Dibrommethoxy-benzoyloxybenzonitril** 266.  
 — benzoylpropionsäure 682.  
 — benzoylpropionsäureäthylester 682.  
 — benzoylpropionsäuremethylester 682.  
 — bromdimethoxybenzoylpropionsäuremethylester 753.  
 — cyandiphenyläther 104.  
 — diketomethylhydrindencarbonsäuremethylester (H 1005).  
 — dioxomethylhydrindencarbonsäuremethylester (H 1005).  
 — hydratropasäure (H 259).  
 — hydrozimsäure 144, 146 (H 243, 246; E I 105, 107).  
 — hydrozimsäureäthylester 146 (H 243, 247).  
 — hydrozimsäuremethylester 146 (H 243, 247).  
 — methylbenzoessäure (H 237; E I 103).  
 — methylbenzoessäuremethylester (E I 104).  
 — methylphenylacrylsäure (E I 140).  
 — methylphthalsäure (H 511).  
 — methylphthalsäuredimethylester (H 511).  
 — naphthylpropionsäureäthylester 220.  
 — nitrophenylpropionsäureäthylester 478.  
 — phenoxybenzonitril 104.  
 — phenylpropionsäure 144, 146 (H 243, 246, 259; E I 105, 106, 107).  
 — phenylpropionsäureäthylester 146 (H 243, 247).  
 — phenylpropionsäurebornylester (E I 106).  
 — phenylpropionsäuremethylester 146 (H 243, 247).  
 — stillbencarbonsäurenitril (H 359).  
 — zimsäure 176, 177, 178, 184.  
 — zimsäuremethylester 176, 177, 184.
- Dibrommethyl-amylsalicylsäure** (H 287).  
 — benzophenoncarbonsäure (H 760; E I 361).  
 — benzoylbenzoessäure (E I 361).  
 — cumarsäure 178.  
 — hydrocumarsäure 144 (H 243; E I 105).  
 — melilotsäure 144 (H 243; E I 105).
- Dibromnaphthochinoncarbonsäure** (H 829).
- Dibromnitro-äthoxyphenylpropionsäuremethylester** (E I 105).  
 — cumarsäure 177.  
 — dioxybenzoessäure (E I 196).  
 — dioxynaphthalin 394.  
 — hydrocumarsäure (H 247).  
 — methoxycyananstillbendibromid (E I 155).  
 — methoxyhydrozimsäureäthylester 478.  
 — methoxyphenylpropionsäure (H 247; E I 107).  
 — methoxyphenylpropionsäuremethylester (E I 105).  
 — oxybenzoessäure 85.  
 — oxyphenylpropionsäure (H 247).  
 — oxyzimsäure 177.  
 — recrocylsäure (E I 196).  
 — salicylsäurenitril (E I 52).
- Dibromorsällinsäure** (H 417).  
**Dibromorsällinsäure-äthylester** 275 (H 418).  
 — isoamylester (H 418).  
 — methylester (H 418).

- Dibromoxo-brommethoxyphenylbuttersäure** 683.  
 — brommethoxyphenylbuttersäuremethylester 683.  
 — diäthylphenylvaleriansäurediäthylester (H 723).  
 — methoxyphenylbuttersäure 682, 683 (vgl. E I 465).  
 — methoxyphenylbuttersäureäthylester 683.  
 — methoxyphenylbuttersäuremethylester 683.  
 — nitrophenylbuttersäure (E I 332).  
 — phenylbuttersäure 484 (E I 332).  
 — phenylcapronsäure (H 715).  
 — phenylpentadiencarbonsäure (H 742).  
**Dibromoxy-acetoxybenzoesäure** (E I 179).  
 — benzamid 64 (H 112).  
 — benzoesäure 64, 104 (H 109, 112, 145, 179; E I 49, 79).  
 — benzoesäureäthylester (H 179; E I 79).  
 — benzoesäuremethylester (H 145, 179; E I 79).  
 — benzonitril 64 (H 112, 180).  
 — benzophenoncarbonsäure 704 (H 971).  
 — benzoylameisensäure (E I 458).  
 — benzoylbenzoesäure 704 (H 971).  
 — benzoylchlorid (H 180).  
 — benzoylvaleriansäure 686.  
 — dimethylbenzamid 162, 163.  
 — dimethylbenzoesäure (H 265).  
 — dimethylbenzonitril 162, 163.  
 — dimethylbenzylmalonsäure (H 519).  
 — dimethylphenyllessigsäure (H 274).  
 — dimethylphenylisobornsteinsäure (H 519).  
 — dimethylphenylpropionsäure (H 280).  
 — diphenylbuttersäure (H 351).  
 — diphenyllessigsäure (E I 153).  
 — fluorencarbonsäure (H 355).  
 — fluorencarbonsäureäthylester (H 355).  
 — fluorenessigsäure 234.  
 — fluorenessigsäureäthylester 234.  
 — hemimellitsäure (E I 286).  
 — hydratropasäure (H 259).  
 — isopropylbenzoesäure (H 273).  
 — lepidensäure (H 791).  
 — methoxybenzoesäure 265.  
 — methoxybenzonitril 266.  
 — methoxyhydrozimtsäure 281 (E I 205).  
 — methoxyphenylpropionsäure (E I 205).  
 — methylbenzoesäure 128 (H 215, 216, 224, 232, 236).  
 — methylcarboxybenzoylameisensäure (H 1021).  
 — methylcarboxyphenylglyoxylsäure (H 1021).  
 — methylphenylisovaleriansäure 172.  
 — methylphthalsäure (H 511).  
 — naphthochinoncarbonsäure (H 1006).  
 — naphthoesäure 215.  
 — oxohydrindencarbonsäure (H 966).  
 — oxohydrindencarbonsäuremethylester (H 966).  
 — phenylbuttersäure (H 268; E I 117).  
 — phenylbuttersäure, Derivate (H 268).  
**Dibromoxy-phenylpropionsäure** (H 243, 246, 258, 259, 260).  
 — phenylpropionsäureäthylester 476.  
 — phenylpropionsäuremethylester (H 246).  
 — thiobenzamid (H 134).  
 — toluylsäure 128 (H 215, 216, 224, 232, 236).  
 — toluylsäure, Derivate (H 216, 237).  
 — tolylpropionsäure (H 274).  
 — triphenyllessigsäure (H 368).  
 — xylylsäure (H 265).  
 — zimtsäure 176.  
**Dibromparasantonsäure** (H 808).  
**Dibrompentamethylen-bicyclopentanoncarbonsäure** 450.  
 — bicyclopentanondicarbonsäure 603.  
 — cyclopentanoncarbonsäure 450.  
**Dibrom-phenacalcrotonsäure** (H 742).  
 — phenolphthalin 322.  
 — phenoxybenzoylpropionsäure 682.  
 — phenoxybenzoylpropionsäureäthylester 682.  
 — phenylacetylpropionsäureäthylester (H 711).  
**Dibromphenylbenzoyl-äthylmalonsäure-dimethylester** 623.  
 — buttersäure (E I 365).  
 — carbomethoxybutyramid 623.  
 — cyanbuttersäuremethylester 623.  
 — cyanpropancarbonsäuremethylester 623.  
 — propandicarbonsäuredimethylester 623 (E I 425).  
 — propandicarbonsäuremethylesteramid 623.  
 — propionsäure 532.  
 — propionsäureäthylester (H 764).  
 — propionsäuremethylester 532.  
**Dibromphenyl-bromäthoxyphenylpropionsäurenitril** (H 346).  
 — chlorbenzoylcyanbuttersäuremethylester 623.  
 — chlorbenzoylcyanpropancarbonsäuremethylester 623.  
 — milchsäureäthylester 476.  
 — sulfonacetophenon (E I 316).  
**Dibrom-pikroerythrin** (H 418).  
 — propionylbenzoesäure 487 (H 702).  
 — propiophenoncarbonsäure 487 (H 702).  
 — propylresorcincarbonsäure 288.  
 — propylresorcincarbonsäureäthylester 288.  
 — propylsalicylamid (H 89).  
 — propylsalicylsäure (E I 118).  
 — resodicarbonsäure 384, 386.  
 — resorcylsäure 255 (H 382; E I 179, 196).  
 — salicylamidoxim (H 112).  
 — salicylvaleriansäure 686.  
**Dibromsalicylsäure** 64 (H 109, 112; E I 49).  
**Dibromsalicylsäure-äthylester** (H 110).  
 — amid 64 (H 112).  
 — amidoxim (H 112).  
 — azid 64.  
 — bromphenylester (H 111).  
 — chlorid 64 (H 111; E I 49).  
 — methylester (H 110; E I 49).  
 — naphthylester (H 111).

- Dibromsalicylsäure-nitril** 64 (H 112).  
 — phenylester (H 110).  
**Dibrom-salol** (H 110).  
 — tetraacetyl-gallamid (H 491).  
 — thiosalicylsäureessigsäure (E I 60).  
 — toluylbenzoesäure (H 760).  
 — toluylpropionsäure 491.  
 — triacetoxybenzoesäure (H 490).  
 — triacetoxybenzoesäuremethylester (H 491; E I 251).  
 — triacetoxyzimtsäure 354.  
 — triacetyl-gallussäure (H 490).  
 — triacetyl-gallussäuremethylester (H 491; E I 251).  
 — triäthoxybenzoesäure (H 490).  
 — tribenzoylgallussäure (H 491).  
 — tribenzoyloxybenzoesäure (H 491).  
 — trimethoxybenzoesäure (H 490).  
 — trimethylaurindicarbonsäure (E I 519).  
 — trimethylcyclohexanoncarbonsäure 429.  
 — trimethylcyclohexanoncarbonsäuremethyl-  
 ester 429.  
**Dibromtrioxy-benzamid** (H 491).  
 — benzoesäure 347 (H 490; E I 251).  
 — benzoesäureäthylester (H 491).  
 — benzoesäuremethylester (H 491; E I 251).  
 — carbomethoxybenzoylessigsäureäthylester  
 (H 1047).  
 — zimtsäure 354.  
**Dibrom-triphenylbenzoylpropionsäure**  
 (H 791).  
 — vanillinsäure 265.  
 — vanillinsäurenitril 266.  
 — veratrumsäure (H 401).  
 — vinylmercaptobenzoessäure (H 126).  
 — vinylthiosalicylsäure (H 126).  
**Dicampherylketon** 443.  
**Dicampherylsäure** (H 908).  
**Dicampherylsäure-dimethylester** (H 908).  
 — dioxim (H 908).  
**Dicamphocyclobutandion** 443.  
**Dicamphoketon** 443.  
**Dicarbäthoxy-dibenzylsulfid** 142.  
 — kaffeesäurechlorid 297.  
 — methylnaphthochinon (H 1030; E I 504).  
 — orsellinsäure (E I 202).  
 — protocatechusäure (E I 189).  
 — protocatechusäurechlorid (E I 192).  
 — protocatechusäurenitrocarboxyphenyl-  
 ester (E I 190).  
 — protocatechuylnitrosalicylsäure (E I 190).  
 — succinylbernsteinsäurediäthylester  
 (H 542).  
**Dicarbomethoxy-benzoylameisensäure** (H 927).  
 — benzoylameisensäuremethylester (H 927).  
 — digentisinsäure (E I 184).  
 — diorsellinsäure (E I 204).  
 — diresorcylsäure (E I 179).  
 — gallussäure (H 482; E I 241).  
 — gentisinsäure (H 386).  
 — gentisinsäurechlorid (H 387).  
 — kaffeesäure (E I 212).  
 — kaffeesäureäthylester (E I 213).  
**Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid** 296  
 (E I 213).  
 — kaffeesäuremethylester (E I 213).  
 — lecanorsäure (E I 204).  
 — methylnaphthochinon (H 1029).  
 — orsellinoyloxybenzoesäure (E I 203).  
 — orsellinsäure (E I 202).  
 — orsellinsäurecarboxyphenylester (E I 203).  
 — orsellinsäurechlorid (E I 204).  
 — protocatechusäure (H 396).  
 — protocatechusäurecarboxyphenylester  
 (H 397).  
 — protocatechusäurechlorid (H 398).  
 — protocatechuyloxybenzoesäure (H 397).  
 — resorcylsäure (H 380; E I 195).  
 — resorcylsäurechlorid 267 (H 382;  
 E I 195).  
 — resorcylsäurenitrocarboxyphenylester  
 (E I 178).  
 — umbellsäure 293.  
**Dicarboxy-benzoylameisensäure** 659 (H 927;  
 E I 451).  
 — hydrindolidenmalonsäuretetraäthylester  
 (H 938).  
 — phenylglyoxylsäure 659 (H 927; E I 451).  
**Dicarboxypropylcyclopentanon-carbon-  
 säure** 653.  
 — carbonsäuretriäthylester 653.  
 — carbonsäuretriäthylestersemicarbazon 653.  
 — tricarbonsäurepentaäthylester 669.  
**Dichlor-acetophenoncarbonsäure** (H 692).  
 — acetoxybenzoesäuremethylester (H 177).  
 — acetoxybenzonnitril (H 177).  
 — acetoxyindencarbonsäuremethylester  
 (H 325).  
 — acetoxyphenylpropionsäure (E I 107).  
 — acetylbenzoesäure (H 692).  
 — acetylphenyldichloressigsäure (H 705).  
 — acetylsalicylsäuremethylester (H 105).  
 — acetylsalicylsäurenitril (H 107).  
 — äthoxyphenylpropionsäure (H 242).  
 — allyloxybenzoesäure (E I 48).  
**Dichloranissäure** 103 (H 177).  
**Dichloranthrachinon-carbonsäure** 585 (E I 404,  
 406).  
 — dicarbonsäure 643.  
 — dicarbonsäurediäthylester 643.  
 — dicarbonsäuredinitril 643.  
**Dichlor-anthrahydrochinondicarbonsäure**  
 761.  
 — aurindicarbonsäure (E I 518).  
 — benzaldehyddicarbonsäure 465, 466.  
 — benzaldehydcyanhydrin (H 210).  
 — benzildicarbonsäure (H 912).  
 — benzilsäure (H 345).  
 — benzilsäuremethylester (H 345).  
**Dichlorbenzochinon- s. Dichlorchinon-.**  
**Dichlor-benzophenoncarbonsäure** 519  
 (H 750; E I 357).  
 — benzoylbenzoesäure 519 (H 750; E I 357).  
 — benzoyloxyfluorenylidenessigsäureäthyl-  
 ester 241.  
 — bismethoxyphenylazimethylen (H 175).

- Dichlorbrom-acetophenoncarbonsäure (H 693).  
 — acetophenondicarbonsäure (H 864).  
 — acetylbenzoesäure (H 693).  
 — diketohydrindencarbonsäure (H 824).  
 — dimethylbenzophenoncarbonsäure (H 767).  
 — dimethylbenzoylbenzoesäure (H 767).  
 — dioxohydrindencarbonsäure (H 824).  
 — oxoindencarbonsäure (H 741).  
 — oxyhydrindondicarbonsäure (H 1024).  
 — oxyketohydrindencarbonsäure (H 1024).  
 — oxymethylbenzophenoncarbonsäure (E I 473).  
 — oxymethylbenzoylbenzoesäure (E I 473).  
 — oxynaphthoylbenzoesäure (H 980).  
 — oxyoxohydrindencarbonsäure (H 1024).  
 — triketotetrahydronaphthoesäure (H 875).  
 Dichlor-carbäthoxymethylthiosalicylsäure (E I 59).  
 — carboxymethylthiosalicylsäure (E I 59).  
 — chinonbisacetessigsäurediäthylester (H 935).  
 — chinondicarbonsäurediäthylester (H 902).  
 — chinondicarbonsäuredinitril (H 902).  
 — chinondimalonsäuretetraäthylester (H 940).  
 Dichlorchlor-benzoylbenzoesäure (E I 357).  
 — benzoylbenzoesäureäthylester (E I 357).  
 — benzoylbenzoesäuremethylester (E I 357).  
 — formylphenylmetaphosphit 63 (H 106).  
 — formylphenylphosphorsäuretetraclorid 63 (vgl. H 106).  
 — methylbenzoylbenzoesäure 525.  
 — oxymethylbenzoylbenzoesäure (E I 473).  
 — phenylsulfonacetophenon (E I 316).  
 Dichlor-cumarsäure 175.  
 — cumarsäuremethylester 175.  
 — cyanphenol (H 106, 177).  
 — cyclobutanbischlorglykolsäure (H 898).  
 — cyclopentanoldioncarbonsäure (H 985).  
 — cyclopentanoloncarbonsäure (H 943).  
 — cyclopentendiolcarbonsäure (H 943).  
 — desoxybenzoincarbonsäure (H 756).  
 — desoxybenzoincarbonsäureamid (H 756).  
 Dichlordiacetoxy-benzoesäure (H 406).  
 — methylstyrolcarbonsäure 301.  
 — styrolcarbonsäure 300.  
 — terephthalsäurediäthylester (H 557).  
 Dichlor-dibromdiketotetrahydro-naphthoesäure (H 824).  
 — dibromhydrindencarbonsäure (H 730).  
 — dibromoxohydrindencarbonsäure (H 730).  
 — dibromoxyhydrindencarbonsäure (H 524).  
 — dichloracetylphenyllessigsäure (H 705).  
 — dichlorbenzoylbenzoesäure (E I 358).  
 — dichlorbenzoylbenzoesäuremethylester (E I 358).  
 — dicyananthrachinon 643.  
 — dicyanichinon (H 902).  
 — dicyanhydrochinon (H 551).  
 — dimethoxybenzoesäure (H 399).  
 — dimethoxybenzoesäuremethylester (H 399).  
 Dichlordimethoxyterephthalsäurediäthylester (E I 277).  
 Dichlordimethyl-aurindicarbonsäure (E I 518).  
 — benzophenoncarbonsäure 530 (H 766, 767).  
 — benzoylbenzoesäure (H 766, 767).  
 — bicyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — cyclopentenoncarbonsäure 435.  
 Dichlordinitrophenyl-acetessigsäureäthylester 485.  
 — tartronsäurediäthylester, Nitrit (H 510).  
 Dichlordioxy-benzoesäure 254 (H 399, 406).  
 — benzoessäuremethylester (H 399).  
 — benzolbisacetessigsäurediäthylester (H 1048).  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 493).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 493).  
 — dimethylfuchsondicarbonsäure (E I 518).  
 — dimethyltriphenylmethandicarbonsäure (E I 283).  
 — fuchsondicarbonsäure (E I 518).  
 — methylbenzoesäureäthylester (H 417).  
 — methylstyrolcarbonsäure 684.  
 — phthalsäuredinitril (H 561).  
 — terephthalsäure (H 557; E I 277).  
 — terephthalsäurediäthylester (H 557; E I 277); Diacetat (H 577).  
 — terephthalsäuredimethylester (E I 277).  
 Dichlor-diphenyläthercarbonsäure 40.  
 — diphenyldisulfidcarbonsäure 77.  
 — diphthalylsäure (H 912).  
 — fluorenoncarbonsäure (E I 370).  
 — fluorenoxalsäureäthylester 537.  
 — fluorenoxalsäureäthylesterenolbenzoat 241.  
 — formylbenzoesäure 465, 466.  
 — gallussäure (H 489; E I 251).  
 — gallussäureäthylester (H 489).  
 — gallussäuremethylester (H 489).  
 — hydrochinonbisacetessigsäurediäthylester (H 1048).  
 — hydrochinondimalonsäuretetraäthylester (H 593).  
 — hydrocumarsäure 144.  
 — isophthalaldehydsäure 465.  
 — mandelsäure (H 210).  
 — mercaptobenzoesäure 77.  
 Dichlormethoxy-benzoesäure 83, 103 (H 177).  
 — benzoessäuremethylester (H 143).  
 — cyandiphenyläther 103.  
 — methylbenzophenoncarbonsäure (E I 474).  
 — methylbenzoylbenzoesäure (E I 474).  
 — phenoxybenzonnitril 103.  
 Dichlor-methylbenzophenoncarbonsäure 525, 526 (H 760).  
 — methylbenzoylbenzoesäure 525.  
 — naphthochinoncarbonsäure (H 828).  
 — naphthoylbenzoesäure (H 783).  
 Dichlornitro-äthylphenylglyoxylsäure (H 704).  
 — äthylphenylglyoxylsäuremethylester (H 704).  
 — methoxyäthylbenzoesäure (H 262).  
 — methoxyäthylbenzoylameisensäure (H 960).

- Dichlornitro-methoxyäthylphenylglyoxylsäure (H 960).  
 — methoxycyanidbenzyl (E I 155).  
 Dichlor-orsellinsäureäthylester (H 417).  
 — oxoäthylbenzoesäure 480.  
 — oxyacetophenoncarbonsäure 680.  
 — oxyacetophenoncarbonsäuresemicarbazon 680.  
 Dichloroxybenzoesäure 62, 103 (H 104, 143, 176; E I 48, 78).  
 Dichloroxybenzoesäure- s. a. Dichlorsalicylsäure-.  
 Dichloroxy-benzoesäureäthylester (H 105, 177).  
 — benzoesäuremethylester (H 105, 177; E I 48).  
 — benzonitril (H 106, 177).  
 — benzophenoncarbonsäure 702, 704 (E I 470).  
 — benzoylbenzoesäure 702, 704 (E I 470).  
 — diphenyllessigsäure (H 345).  
 — hydrozimtsäure 144.  
 — indencarbonsäure (H 325).  
 — indencarbonsäuremethylester (H 325).  
 — indencarbonsäuremethylesteracetat (H 325).  
 — lepidensäure (H 791).  
 — methylbenzophenoncarbonsäure 707 (E I 472, 473).  
 — methylbenzoylbenzoesäure 707 (E I 472, 473).  
 — naphthoylbenzoesäure (H 980).  
 — naphthyllessigsäure (H 338).  
 — oxohydrindencarbonsäure (H 965).  
 — oxohydrindencarbonsäure, Derivate (H 965, 966).  
 — phenyllessigsäure (H 210).  
 — phenylpropionsäure 144.  
 — zimtsäure 175.  
 Dichlor-phenacylbenzoesäure (H 756).  
 — phenacylphosphinsäure (H 662).  
 — phenoxybenzoesäure 40.  
 — phenylcarboxyanthrachinonylsulfid 743.  
 — phenylmercaptoanthrachinoncarbonsäure 743.  
 — phenylsulfonacetophenon (E I 315).  
 — protocatechusäure (H 399).  
 — protocatechusäuremethylester (H 399).  
 — resorcylsäure 254 (H 406).  
 — resorcylsäure, Diacetat (H 406).  
 Dichlorsalicylsäure 62 (H 104; E I 48).  
 Dichlorsalicylsäure-äthylester (H 105).  
 — amid (H 106).  
 — anhydrid (H 106).  
 — chlorid (H 106).  
 — chlornaphthylester (H 106).  
 — isobutylester (H 105).  
 — methylester (H 105; E I 48).  
 — nitril (H 106).  
 — phenylester (H 105).  
 Dichlor-salol (H 105).  
 — terephthalaldehydsäure 466.
- Dichlor-tetra-brombenzophenoncarbonsäure (E I 359).  
 — tetraoxybenzolbiscrotonsäureäthylester (H 1048).  
 — thiosalicylsäure 77.  
 — thiosalicylsäureäthylesteressigsäureäthylester (E I 59).  
 — thiosalicylsäureessigsäure (E I 59).  
 — toluylbenzoesäure 526 (H 760).  
 — trichloracetylphenyllessigsäure (H 705).  
 — trichloracetylphenyllessigsäuremethylester (H 705).  
 — trimethylbicyclopentanoncarbonsäure 437.  
 — trimethylcyclopentanoncarbonsäure 437.  
 — trioxybenzoesäure (H 489; E I 251).  
 — trioxybenzoesäureäthylester (H 489).  
 — trioxybenzoesäuremethylester (H 489).  
 — triphenylbenzoylpropionsäure (H 791).  
 — veratrumsäure (H 399).  
 — veratrumsäuremethylester (H 399).  
 Dichlorvinyl-benzoylameisensäure (H 729).  
 — bromthiosalicylsäure (H 133).  
 — mercaptobenzoesäure (H 126).  
 — mercaptobenzoesäureäthylester (H 131).  
 — mercaptonaphthoesäure (H 333).  
 — phenylglyoxylsäure (H 729).  
 — thiosalicylsäure (H 126).  
 — thiosalicylsäureäthylester (H 131).  
 Dicinnamalcylohexanoncarbonsäuredimethylester (E I 433).  
 Dicinnamoyl-cyanessigsäureäthylester (H 921).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 921).  
 Dicumarsäure 401 (H 570; E I 124).  
 Dicumarsäure-diäthyläther (H 570).  
 — diallyläther (H 571).  
 — diisopropyläther (H 571).  
 — dimethyläther 401 (H 570).  
 — dimethylätherdimethylester 401.  
 — dipropyläther (H 571).  
 Dicyan-anthanthron 650.  
 — anthrachinon 642, 643.  
 — benzanthron 630.  
 — benzochinon 635 (H 902).  
 — benzophenon (H 884).  
 — benzoylacetone (H 873).  
 — benzoylessigester (H 903).  
 — bisbenzoylessigester (H 936).  
 — chinon 635 (H 902).  
 — cyclohexandion 632.  
 — cyclohexandion, Dimethyläther und Diacetat der Enolform 381.  
 — cyclohexandiondisemicarbazon 632.  
 — dibenzylselenid (H 220).  
 — dibenzylsulfid 143 (H 219, 233).  
 — dibenzylsulfid 127, 143 (H 219, 233, 241).  
 — diphenylsulfid 77.  
 — hydrochinon 383 (H 551).  
 — hydrochinon, Derivate (H 551).  
 — methylnaphthochinon (H 1031).  
 — oxyhydrochinon (H 576).  
 — oxyhydrochinontriacetat (H 577).  
 — oxyhydrochinontrimethyläther (E I 284).

- Dicyclohexyl-äthandicarbonsäure (H 239).  
 — glykolsäure und Ester 23.  
 Didesmotroposantonige Säure (H 573).  
 Diferulasäure (E I 213).  
 Diffractasäure 286 (H 431).  
 Diformyl-benzoesäure 567.  
 — benzoldicarbonsäure 636.  
 — isophthalsäure 636.  
 — phenylendiessigsäurediäthylester 637, 638.  
 — terephthalsäure 636.  
 — terephthalsäuredioxim 636.  
 Digalloyl-äthylenglykol 344 (E I 244).  
 — trimethylenglykol (E I 244).  
 Digallussäure 344 (H 478, 486; E I 247).  
 Digallussäuremethylester (E I 247).  
 Digentiainsäure (E I 183).  
 Diglykolsäurebiscarboxyphenylester (E I 31).  
 Dihydro-alantolsäure (H 40).  
 — anthranilsäure 434.  
 — anthranilsäureäthylester 434.  
 — artemisiasäure 196.  
 — artemisiasäureäthylester 197.  
 — carvenolsäure (E I 12).  
 — carveolesigsäure (H 36).  
 Dihydrocarvon-carbonsäure (H 637, 639, 640, 641; E I 305).  
 — carbonsäureamid (H 640; E I 305).  
 — carbonsäurecyanhydrin (H 464).  
 — carbonsäurenitril (H 640; E I 305).  
 — carbonsäureoxim (H 640); s. a. Dihydro-carvoximcarbonsäure.  
 — carbonsäuresemicarbazon (H 640, 641).  
 Dihydro-carvonylacetessigsäureäthylester (H 801).  
 — carvonylcyanessigsäureäthylester (H 854).  
 — carvonylessigsäure (H 649).  
 — carvonylmalonsäureäthylesternitril und dessen Oxim (H 854).  
 — carvoximcarbonsäure (H 637, 638).  
 — carvoximcarbonsäureamid (H 637, 638).  
 — carvoximcarbonsäuremethylester (H 637).  
 — carvoximcarbonsäurenitril (H 638, 639; s. a. E I 306).  
 — chlorogensäure (E I 271).  
 — cornicularsäure (H 768).  
 — hemichlorogensäure (E I 271).  
 — hydrangeasäure 314.  
 — isocalantolsäure (H 41).  
 — isolauronsäure (H 613).  
 — isophoroncyanhydrin (H 22).  
 — isophoryloxycarbonsäure (H 22).  
 — isophoryloxycarbonsäureamid (H 22).  
 — naphthoylbenzoesäure 544.  
 — orsellinsäureäthylester 557 (H 794 Z. 1 v. o.).  
 — orsellinsäuremethylester 557.  
 — pulegenolsäure (E I 12).  
 — resorcindicyanhydrin (H 539).  
 — resorcylpropionsäure (H 794).  
 — resorcylpropionsäuredioxim (H 794).  
 — retoxylenaacetessigesterhydrazid (E I 409).  
 — salicylsäure 434 (H 630).  
 — sedanoläure 13 (H 26).  
 Dihydro-shikimisäure (H 457).  
 — succinylbernsteinsäurediäthylester (H 1013).  
 — succinylbernsteinsäuredimethylester (H 1013).  
 — tanacetophoroncarbonsäure (E I 295).  
 — yangonasäure (E I 490).  
 Diiminocyclohexandicarbonsäure-diäthylester (H 897; E I 436).  
 — diallylester (E I 436).  
 — diisobutylester (E I 436).  
 — dimethylester (E I 434).  
 — dipropylester (E I 436).  
 Diimino-dibenzoyladipinsäurediäthylester (H 936).  
 — dihydropyromellitsäuretetraäthylester (H 940).  
 — hexahydropyromellitsäuretetraäthylester (H 939).  
 Diindonyl-cyanessigsäure (H 922).  
 — essigsäure (H 841).  
 — malonitril (H 922).  
 Diisoamyl-aminocampherylglykolsäure (H 798).  
 — camphoformolamincarbonsäure (H 798).  
 Diisobutyl-aminocampherylglykolsäure (H 798).  
 — camphoformolamincarbonsäure (H 798).  
 Diisonitramino-benzylcyanid (H 661).  
 — phenylessigsäurenitril (H 661).  
 Diisopropyl-benzilsäure (H 353).  
 — distyryldisulfidcarbonsäure 193.  
 — succinylbernsteinsäurediäthylester (H 901).  
 Dijod-acetoxybenzoesäure 66, 105.  
 — acetoxybenzonitril (H 181).  
 — acetylsalicylsäure 66.  
 — anissäure (H 181).  
 — anissäuremethylester (H 181).  
 — benzaminomethoxyphenoxyzimtsäure 679.  
 — benzaminomethoxyphenoxyzimtsäureäthylester 679.  
 — chinondicarbonsäurediäthylester (H 903).  
 — chinondimalonsäuretetraäthylester (E I 456).  
 — chlorformylphenylmetaphosphit (H 114).  
 — chlorformylphenylphosphorsäuretetrachlorid (H 114).  
 — cumarsäure (H 299; E I 132).  
 — cyanphenol 105 (H 181).  
 — dijodmethoxyphenoxybenzoesäure 105.  
 — dijodmethoxyphenoxybenzoesäureäthylester 105.  
 — dijodmethoxyphenoxybenzoesäuremethyl-ester 105.  
 — dijodmethoxyphenoxyzimtsäure 184.  
 — dijodoxyphenoxybenzoesäure 105.  
 — dioxybenzoesäure 255.  
 — dioxymethylbenzoesäureäthylester (H 418).



- Dijod-dioxymethylbenzoësäuremethylester (H 418).  
 — dioxytterephthalsäurediäthylester (H 558).  
 — dioxytterephthalsäuredimethylester (E I 277).  
 — gallussäure (E I 251).  
 — hydrocumarsäure (H 247).  
 — jodmethoxyphenoxybenzonnitril 106.  
 Dijodmethoxy-benzoësäure (H 181).  
 — benzoësäuremethylester (H 181).  
 — cyandiphenyläther 105.  
 — phenoxybenzaminozimtsäure 679.  
 — phenoxybenzaminozimtsäureäthylester 679.  
 — phenoxybenzonnitril 105.  
 — zimtsäure (E I 132; s. a. E I 14, 838).  
 — zimtsäureäthylester (E I 132).  
 — zimtsäuremethylester (E I 132).  
 Dijodnitrooxybenzoësäure 85.  
 Dijodorsellinsäureäthylester (H 418).  
 Dijodorsellinsäuremethylester (H 418).  
 Dijodoxy-benzoësäure 65, 105 (H 113, 180; E I 50, 79).  
 — benzoësäureäthylester 105.  
 — benzoësäuremethylester (H 181).  
 — benzonitril 105 (H 181).  
 — diphenyläthercarbonsäure 105.  
 — hydratropasäure (H 250).  
 — phenoxybenzoësäure 105.  
 — phenylpropionsäure (H 247, 259).  
 — zimtsäure (H 299; E I 132).  
 Dijodresorocylsäure 255.  
 Dijodsalicylsäure 65 (H 113; E I 50).  
 Dijodsalicylsäure-äthylester (H 114).  
 — bornylester 66.  
 — chlorid (H 114).  
 — methylester 66 (H 113).  
 — phenylester (H 114).  
 Dijodtrioxybenzoësäure (E I 251).  
 Diketo- s. a. Dioxo-.  
 Diketoäthylapocampfersäuredimethylester (E I 438).  
 Diketoapocampfersäure-diäthylester (H 899).  
 — dimethylester (H 899; E I 437).  
 — dimethylesteroxim (H 899).  
 Diketo-benzoyltetrahydronaphthoesäure-äthylester (H 1011).  
 — campfersäuredimethylester (H 899; E I 438).  
 — dihydronaphthoesäure (H 828; E I 399).  
 — dihydrophthalsäuredinitril 635 (H 902).  
 — dihydropyromellitsäuretetraäthylester (H 940).  
 — dihydropyromellitsäuretetramethylester (H 940).  
 — fluoracencarbonsäure 592.  
 Diketohexahydro-benzoësäureäthylester (H 793).  
 — pyromellitsäuretetraäthylester (H 939).  
 — pyromellitsäuretetramethylester (H 939).  
 Diketo-hexahydro-terephthalsäure (H 893).  
 — toluylsäureäthylester 557 (H 793—794).  
 Diketohydrinden- s. a. Dioxohydrinden-, Indandion-.  
 Diketohydrinden-carbonsäure 574 (H 823, 824; E I 307).  
 — dicarbonsäureäthylester (H 906).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 906).  
 Diketo-hydrindylindoncarbonsäure (H 891).  
 — methylhydrindencarbonsäureäthylester (H 825; E I 399).  
 — methylphenylhydrindyllessigsäureäthylester (H 837—838).  
 — phenylhydrindyllessigsäureäthylester (H 837).  
 — tolylhydrindyllessigsäureäthylester (H 838).  
 Dikresotylimid 132, 136, 139.  
 Dimethoxyacetoxy-benzoësäure 341 (H 482).  
 — benzoësäuremethylester 343 (H 467; E I 243).  
 — benzoylacetessigsäureäthylester 764.  
 — benzoylchlorid 345.  
 — cinnamoylchlorid 354.  
 — oxomethylamylbenzoësäureamid (H 1019).  
 — phenanthrencarbonsäure (H 531).  
 — phenanthrencarbonsäureanhydrid (H 531).  
 — phenyllessigsäure (H 492; E I 252).  
 — zimtsäure 354 (H 509; E I 257).  
 Dimethoxy-acetylbenzoësäure (H 1000).  
 — äthoxybenzamid (E I 250).  
 — äthoxybenzoësäure (E I 240).  
 — äthoxybenzoësäureäthylester (E I 244).  
 — äthoxybenzoësäuremethylester (E I 242).  
 — äthoxyphenanthrencarbonsäure (E I 264, 265).  
 — äthylbenzoësäure 283.  
 — äthylphenylbrenztraubensäure 731.  
 — äthylphenyllessigsäure 288.  
 — allylbenzoësäure (H 441).  
 — anisoylbenzoësäure (H 1031).  
 Dimethoxybenzal- s. a. Dimethoxybenzyliden-, Veratral-.  
 Dimethoxybenzal-acetoncarbonsäuremethylester (H 1004).  
 — cyanacetophenon (E I 494).  
 — cyanessigsäure 392 (E I 278).  
 — cyanessigsäureäthylester 392 (H 562; E I 278, 279).  
 — malonsäure 391 (H 561).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 562; E I 278, 279).  
 — malonsäuredinitril (E I 278, 279).  
 — malonsäurenitril (E I 278).  
 Dimethoxy-benzamid 250, 260, 264, 267 (H 387, 398; E I 184, 196).  
 — benzaminoäthylzimtsäure 731.  
 — benzaminozimtsäure 723 (H 1000).  
 — benzaminozimtsäuremethylester 724 (H 1000).  
 — benzhydrylmalonsäure 397.  
 — benzilsäure 368, 369 (H 526).  
 — benziminohydrozimtsäure (H 1000).

- Dimethoxybenzoesäure 249, 252, 258, 259, 261 (H 379, 386, 388, 393, 405; E I 174, 177, 181, 188, 195).
- Dimethoxybenzoesäure-äthylester 249, 253, 258, 263, 267 (H 381, 387, 397, 405).
- anhydrid 249, 253, 258, 263, 267.
- carbomethoxyphenylester (E I 190); s. a. Dimethoxybenzoyloxybenzoesäure-methylester.
- carboxynaphthylester (E I 183).
- carboxyphenylester (E I 183).
- isoamylester 344.
- methylester 249, 252, 260, 267 (H 376, 381, 396, 405; E I 174, 186, 195).
- phenacylester 263.
- Dimethoxy-benzoltricarbonsäure 414.
- benzonitril 250, 253, 258, 260, 264 (H 387, 388, 398; E I 184).
- benzophenoncarbonsäure 739, 740 (H 1007, 1008; E I 492, 493).
- benzophenoncarbonsäuremethylester 739 (E I 492).
- Dimethoxybenzoyl- s. a. Veratroyl-.
- Dimethoxybenzoyl-benzoesäure 739, 740 (H 1007, 1008; E I 491, 492, 493).
- benzoesäuremethylester 739 (E I 492).
- brenztraubensäureäthylester (H 1020).
- chlorid 249, 264, 267 (H 387, 397, 406; E I 184, 191, 195).
- cyanid (H 988, 989).
- essigsäureäthylester 722, 723.
- essigsäurenitril (E I 486).
- oxybenzoesäure 341 (E I 183).
- oxybenzoesäuremethylester 333 (E I 183, 195, 243).
- oxybenzoylchlorid 346 (E I 183).
- oxynaphthoesäure (E I 183).
- oxynaphthoesäuremethylester (E I 183, 195).
- oxyphenlessigsäure (H 492).
- propionsäure 728 (H 1001; E I 487, 488).
- propionsäureäthylester 729, 731.
- propionsäuremethylester 729 (H 1002).
- propionsäureoxim 729.
- syringasäure (E I 242).
- vanillinsäure (E I 189).
- vanillinsäuremethylester (E I 189, 195).
- zimtsäurenitril (E I 494).
- Dimethoxybenzyl-benzoesäure (E I 217).
- cyanacetamid (H 560).
- cyanessigsäure 389.
- cyanid 269 (E I 198).
- Dimethoxybenzyliden- s. a. Dimethoxybenzal-, Veratral-.
- Dimethoxybenzyliden-cyanessigsäure 392 (E I 278).
- cyanessigsäureäthylester 392 (H 562; E I 279).
- malonsäure 391 (H 561).
- Dimethoxybenzylmalonsäureamidnitril (H 560).
- Dimethoxybenzyl-oxo-benzamid 346.
- benzoesäure 340, 341.
- benzoesäureanhydrid 345.
- benzoesäuremethylester 343.
- benzoylacetsäureäthylester 764.
- benzoylchlorid 345.
- benzoylessigsäureäthylester 747.
- Dimethoxybiscarbomethoxybenzhydrid-diphenyl 403.
- diphenyläther (H 454).
- Dimethoxybiscarboxybenzhydrid-diphenyl 403.
- diphenyläther (H 454).
- Dimethoxy-bismethoxyphenylcyanocyclohexancarbonsäuremethylester 768.
- bromdimethoxybenzoylpropionsäure 752.
- bromdimethoxybenzoylpropionsäuremethylester 752.
- bromoxymethoxybenzylbenzoesäure 395.
- bromoxymethylbenzoylbenzoesäure 758.
- bromoxymethylbenzoylbenzoesäure 371.
- Dimethoxycarbäthoxyoxy-benzoesäure 341 (E I 241).
- benzoylchlorid 346 (E I 249).
- benzylidenmalonsäure 409.
- benzylmalonsäure 409.
- hydrozimtsäure 350.
- hydrozimtsäureamid 351.
- phenylisobernsteinsäure 409.
- phenylpropionsäure 350.
- zimtsäure 354.
- Dimethoxycarbomethoxymethoxybenzoesäuremethylester (H 467).
- Dimethoxycarbomethoxyoxy-benzoesäure 341 (E I 235, 241).
- benzoesäuremethylester (E I 236).
- benzoylchlorid 346 (E I 249).
- benzoyloxybenzoesäure (E I 242).
- benzoyloxybenzoylchlorid (E I 249).
- Dimethoxycarboxy-benzoylameisensäure 763 (H 1038; E I 515).
- benzylalkohol 350.
- benzylidenmenthenon 738.
- methoxybenzoesäure 333 (H 466).
- phenoxynitrodimehoxyphenylaceton 332 (H 466).
- phenylacetamid 386.
- phenylacetonnitril 386.
- phenyllessigsäure 386 (H 558; E I 277).
- phenylglyoxylsäure 763 (H 1038; E I 515).
- phenylhydracrylsäure (H 579).
- zimtsäure 393.
- Dimethoxychalkoncarbonsäure-methylester (H 1010).
- oxim (H 1010).
- Dimethoxy-cinnamoylchlorid 296.
- cumarsäure 353 (H 508).
- Dimethoxycyan-benzaldehyd 722.
- benzoesäure 382 (H 548).
- hydrindon 734.
- hydrindon, polymeres 734.

- Dimethoxycyan-hydrozimsäure 389.  
 — stilben 317 (H 448; E I 223).  
 — stilbendicarbonsäure (H 588).  
 — zimsäure 392, 393 (E I 278).  
 — zimsäureäthylester 392 (H 562; E I 278, 279).  
 — zimsäurenitril (E I 278, 279).  
 Dimethoxydiacetoxy-benzoesäure (E I 274).  
 — diphenyldicarbonsäure (E I 289).  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 485).  
 Dimethoxy-diäthoxybenzoesäure 381.  
 — diäthoxyzimsäure 386.  
 — diäthoxyzimsäuremethylester 386.  
 — dibenzoyldisulfid 110.  
 — dibenzoyltetrasulfid 110.  
 — dibenzoyltrisulfid 110.  
 — dicyanocyclohexadien 381.  
 — diketohydrindencarbonsäureäthylester (H 1023).  
 Dimethoxydimethoxy-benzoylbenzoesäure 766 (H 1043).  
 — benzyloxybenzoesäure (E I 242).  
 — benzybenzoesäure 395.  
 — carboxymethoxybenzoylbenzoesäure (H 1048).  
 — phenyltetralindicarbonsäure 415.  
 Dimethoxy-dimethylbenzoesäure 285 (H 431).  
 — dimethylbenzoesäuremethylester 285 (H 431).  
 — dimethyltriphenylmethancarbonsäure 323, 324.  
 — dioxohydrindencarbonsäureäthylester (H 1023).  
 — dipensäure 395, 396.  
 — dipensäuredimethylester 396.  
 — diphenylacetnitril 313 (E I 217).  
 — diphenylacetylchlorid (E I 217).  
 Dimethoxydiphenyläther-carbonsäure (E I 181).  
 — dicarbonsäure 263, 342.  
 — dicarbonsäuredimethylester 263, 343.  
 — tricarbonsäure 404, 405.  
 — tricarbonsäuretrimethylester 405, 406.  
 Dimethoxydiphenyl-carbonsäure 312 (E I 216).  
 — cyanocyclohexancarbonsäuremethylester 627.  
 — dicarbonsäure 395, 396 (E I 280).  
 — dicarbonsäurediamid (E I 280).  
 — dicarbonsäuredichlorid (E I 280).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 280).  
 — essigsäure (H 445; E I 217).  
 — essigsäuremethylester (H 445).  
 — methancarbonsäure (E I 217).  
 — methancarbonsäurechlorid (E I 218).  
 — sulfidcarbon säure 72, 333 (E I 55).  
 — sulfoncarbon säure 72.  
 — sulfoncarbon säuremethylester 75.  
 Dimethoxyfluorenon-carbonsäure 741.  
 — carbon säureamid 742.  
 Dimethoxy-formylbenzoesäure 719, 722 (H 990, 999; E I 484).  
 — formylbenzoesäuremethylester 722 (H 999).  
 Dimethoxy-formylbenzonitril 722.  
 — formylbenzyloxyessigsäureäthylester (E I 485).  
 — hemimellitsäure 414.  
 — hemimellitsäuretrimethylester 415.  
 — hexahydrobenzoesäure (H 372).  
 — homophthalsäure 386 (H 558; E I 277).  
 — homophthalsäureamid 386.  
 — homophthalsäurenitril 386.  
 — hydratropasäure (H 428).  
 Dimethoxyhydrindon-carbonsäureäthylester 734.  
 — carbon säurenitril 734.  
 — oxalylsäure 754.  
 — oxalylsäureäthylester 754.  
 Dimethoxyhydrozimsäure 277, 278, 279, 280 (H 424; E I 205, 206).  
 Dimethoxyhydrozimsäure-äthylester 279.  
 — amid 277, 279 (H 424; E I 206).  
 — chlorid (E I 205).  
 — malonsäuretriäthylester 415.  
 — methylester 277, 279.  
 — nitril 279.  
 Dimethoxy-isophthalsäure (H 553, 554).  
 — isophthalsäuremethylester (H 554).  
 — mandelsäure (H 493; E I 252).  
 — mandelsäurenitril (H 494; E I 252).  
 — methoxybenzylbenzoesäure 369.  
 — methoxycarboxymethoxybenzoylbenzoesäure (H 1042).  
 Dimethoxymethoxymethyl-benzoylbenzoesäure 755, 756, 757, 758.  
 — benzoylbenzoesäuremethylester 757, 758.  
 — benzybenzoesäure 370, 371.  
 Dimethoxymethyl-benzamid 276.  
 — benzhydrylmalonsäure 398.  
 — benzilsäure 370.  
 — benzoesäure 272, 273, 276 (H 412, 414, 423; E I 200, 201).  
 — benzoesäuremethoxymethylcarbomethoxyphenylester (E I 203).  
 — benzoesäuremethylester 272, 273, 276 (H 423; E I 200).  
 — benzonitril 276 (E I 201).  
 — benzophenoncarbon säure 740 (H 1009).  
 — benzophenoncarbon säuremethylester 741.  
 — benzoylchlorid 276.  
 — carbaminylphenylglyoxylsäure (E I 516).  
 — diphenylmethancarbon säure 315.  
 — isophthalsäuredimethylester 388.  
 — phenanthrencarbon säure (H 451, 452).  
 — phenylacrylsäure 300.  
 — phenylglyoxylsäure 725, 726 (E I 487).  
 — phenylglyoxylsäuremethylester 725, 726.  
 — phenylglyoxylsäuresemicarbazon 726.  
 — zimsäure 300 (H 440).  
 — zimsäureäthylester 300.  
 — zimsäuremethylester (H 440).  
 Dimethoxynaphthoyl-benzoesäure (H 1011; E I 498).  
 — benzoesäuremethylester (E I 498).

- Dimethoxy-naphthylhydrozimtsäure 321.  
 — nitrooxymethylbenzoylbenzoesäure 755, 758.  
 — oximinomethylbenzoesäure (H 990).  
 — oximinomethylpentenylbenzoesäure (H 1004).  
 — oxoäthylbenzoesäure (E I 487).  
 — oxobutenylbenzoesäuremethylester (H 1004).  
 — oxofluorencarbonsäure 741.  
 — oxybenzoyloxybenzoesäure (E I 242).  
 — oxybenzylbenzoesäure 369.  
 — oxymethoxybenzoylbenzoesäure (H 1042).  
 — oxymethoxybenzylbenzoesäure 394, 395.  
 Dimethoxyoxymethyl-benzoesäure 350 (H 494; E I 252).  
 — benzoessäurehydrazid 350.  
 — benzoessäuremethylester 349.  
 — benzoylbenzoesäure 756, 757, 758.  
 — benzylbenzoesäure 370, 371.  
 — dimethoxyphenyltetralincarbonsäure 413, 414.  
 — diphenyllessigsäure 370.  
 — phenyllessigsäure (E I 253).  
 Dimethoxy-oxynaphthoylbenzoesäure (H 1037).  
 — oxyoxomethylamylbenzoesäureamid (H 1018).  
 — phenacethydroxamsäure (H 409).  
 — phenacetylchlorid 269 (H 409).  
 — phenanthrencarbonsäure (H 450, 451; E I 223, 224).  
 — phenanthrencarbonsäureäthylester (H 450, 451).  
 — phenanthrencarbonsäureazid (H 451).  
 — phenanthrencarbonsäurehydrazid (H 450, 451).  
 — phenoxyzimtsäure 354.  
 — phenoxyzimtsäureäthylester 355.  
 Dimethoxyphenyl-acetonitril 269 (E I 198).  
 — brenztraubensäure 723, 725 (H 999; E I 496).  
 — brenztraubensäureoxim (H 1000).  
 — buttersäure 287.  
 — caprylsäure 290.  
 — caprylsäureäthylester 290.  
 — crotonsäure 300.  
 — crotonsäureäthylester 300.  
 — cyanacrylsäure 392.  
 — cyanpropionsäure 389.  
 — dimethoxystyrylcyclohexenoncarbonsäureäthylester 768.  
 — essigsäure 267, 268, 270 (H 408, 409; E I 197).  
 — essigsäureäthylester (E I 198).  
 — essigsäureamid (E I 198).  
 — essigsäurechlorid 269 (H 409).  
 — essigsäuremethylester 455 (H 408).  
 — essigsäurenitril 269 (E I 198).  
 — glutarsäure und Derivate 390.  
 — glyoxylsäure 718 (H 978, 988, 989).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 988, 989).  
 — glyoxylsäureamid (H 988).  
 Dimethoxyphenyl-glyoxylsäureazin (H 989).  
 — glyoxylsäureisocamylester (H 989).  
 — glyoxylsäurenitril (H 988, 989).  
 — heptancarbonsäure 290.  
 — heptancarbonsäureäthylester 290.  
 — hydrozimtsäure 315.  
 — isobuttersäure (vgl. H 432).  
 — itaconsäure (H 563).  
 — mercaptobenzoessäure 333.  
 — mercaptodiphenyllessigsäure 369.  
 — naphthylisobornsteinsäure 401.  
 — naphthylpropionsäure 321.  
 — propandicarbonsäure 390.  
 — propandicarbonsäuretriäthylester 415.  
 — propionsäure 302 (H 442).  
 — propionitril 279.  
 — propionsäure 277, 278, 279 (H 424, 428, 673; E I 205, 206).  
 — propionsäureäthylester 279.  
 — propionsäureamid 277, 279 (H 424; E I 206).  
 — propionsäurechlorid (E I 205).  
 — propionsäuremethylester 277, 279 (H 674; E I 320, 328).  
 — sulfonzimtsäurenitril 355.  
 — thioessigsäuredimethylamid 270.  
 — tolylisobornsteinsäure 398.  
 — tolylpropionsäure 315.  
 — trimethoxyphenylacrylsäure 413.  
 — zimtsäurenitril 317 (H 448; E I 223).  
 Dimethoxy-phthalonsäure 763 (H 1038; E I 515).  
 — phthalonsäure, Derivate 764 (E I 515).  
 — phthalsäure 382, 383 (H 543, 550, 551, 552; E I 274, 276).  
 — phthalsäureäthylamid (H 553).  
 — phthalsäureäthylester (H 553).  
 — phthalsäurediäthylester (H 553).  
 — phthalsäuredimethylester 383.  
 — phthalsäurenitril 382 (H 548).  
 — protocatechusäure 380 (H 541).  
 — pyromellitsäuretetraäthylester (H 593).  
 — pyromellitsäuretetramethylester (H 592).  
 — salicylsäure 334 (H 465, 469; E I 235).  
 — salicylsäuremethylester (H 467, 470; E I 236).  
 — stilbenbithiocarbonsäuredimethylester (H 569).  
 — stilbencarbonsäure (H 448; E I 222, 223).  
 — terephthalsäure 385 (H 555; E I 276).  
 — terephthalsäurediäthylester (H 556; E I 277).  
 — terephthalsäuredimethylester 385.  
 — tolylhydrozimtsäure 315.  
 — tolylsulfonzimtsäurenitril 356.  
 — trimethylbenzylidenmalonsäure 393.  
 — trimethylbenzylidenmalonsäuredimethylester 394.  
 — trimethylbenzylmalonsäure 390.  
 Dimethoxytriphenyl-acetonitril 322 (E I 228).  
 — carbinolcarbonsäure (H 533).  
 — carbinolcarbonsäuremethylester (H 533).

- Dimethoxytriphenyl-essigsäure (H 454; E I 227).  
 — essigsäuremethylester (H 454, 455).  
 — methancarbonsäure (H 454, 455; E I 227, 228).  
 — methancarbonsäuremethylester (H 454, 455; E I 228).  
 — methantricarbonsäure 416.  
 Dimethoxy-vanillylbenzoesäure 394.  
 — veratrylbenzoesäure 395.  
 — vinylbenzoesäure 299.  
 — zimtsäure 292, 293, 294, 297 (H 434, 435, 437; E I 211, 212).  
 — zimtsäureäthylester 292, 295 (H 435, 436, 438; E I 211).  
 — zimtsäureanhydrid 296.  
 — zimtsäuredibromid (E I 205).  
 — zimtsäuremethylester (H 435, 438).  
 Dimethylacetonicarbonsäuredimethylester=anilid (E I 437).  
 Dimethylacetyl-cyclopropan-carbonsäure 427.  
 — cyclopropan-carbonsäuresemicarbazon 427.  
 — cyclopropanessigsäure und Derivate 432.  
 — cyclopropyllessigsäure und Derivate 432.  
 Dimethylacetyl-äthylcyclopropan-carbonsäure und Derivate 432.  
 — benzilsäure (H 352).  
 — cyclobutan-carbonsäure 427 (H 617; E I 296).  
 — cyclobutanessigsäure 431 (H 622; E I 297).  
 — cyclobutyllessigsäure 431 (H 622; E I 297).  
 — cyclohexanon-dicarbonsäurediäthylester (H 900).  
 — cyclopentan-carbonsäure 431 (E I 297).  
 — hydrozimtsäure 496.  
 — hydrozimtsäuresemicarbazon 496.  
 — naphthalin-carbonsäure 516.  
 — naphthalin-dicarbonsäure 616.  
 — naphthalin-dicarbonsäure, Derivate 616, 617.  
 Dimethyläther-acetyl-gallussäure 341 (H 482).  
 — acetyl-gallussäurechlorid 345.  
 — benzoyl-gallussäuremethylester (E I 243).  
 — benzyläther-gallussäure 340, 341.  
 — bromgentisinsäure (H 387).  
 — carbäthoxygallylchlorid 346 (E I 249).  
 — carbäthoxygallussäure 341 (E I 241).  
 Dimethyläther-carbomethoxy-gallylchlorid 346.  
 — gallussäure 341 (E I 241).  
 — gallussäurecarboxyphenylester (E I 246).  
 — gallussäuredimethoxycarboxyphenylester (E I 248).  
 Dimethyläther-chlorresorcylsäure (E I 196).  
 — dibromhydrokaffeesäureäthylester 280 (H 425).  
 Dimethyläther-gallussäure 340 (H 480; E I 239, 240).  
 Dimethyläther-gallussäure-äthylester (E I 243).  
 — carboxyphenylester (E I 246).  
 — dimethoxycarboxyphenylester (E I 247).  
 Dimethyläther-gallussäure-methylester 343 (H 484; E I 242).  
 — methylester, Arseniat 343.  
 Dimethyläthergentisinsäure 258 (H 386; E I 181).  
 Dimethyläthergentisinsäure-äthylester 258 (H 387).  
 — amid (H 387; E I 184).  
 — chlorid (H 387; E I 184).  
 — nitril 258 (H 387; E I 184).  
 Dimethyläther-homogallussäure 348 (H 492).  
 — homogallussäureäthylester (H 493).  
 — homogallussäuremethylester (H 493).  
 — homogentisinsäure (H 408).  
 — homogentisinsäuremethylester (H 408).  
 — homokaffeesäure (H 440).  
 — homokaffeesäuremethylester (H 440).  
 — hydrokaffeesäure 279 (H 424; E I 205).  
 — hydrokaffeesäureamid 279 (H 424).  
 — kaffeesäure 294 (H 437; E I 212).  
 — kaffeesäureäthylester 296 (H 438).  
 — kaffeesäuremethylester (H 438).  
 — nitrogentisinsäure (E I 184).  
 — nitrogentisinsäuremethylester (E I 185).  
 — nitrohomogentisinsäure (H 408).  
 — nitroresorcylsäure (H 406).  
 — orcyglyoxylsäure 725.  
 — orsellinsäure (H 414).  
 — paraorsellinsäure 276 (H 423).  
 — paraorsellinsäuremethylester 276 (H 423).  
 Dimethylätherprotocatechusäure 261 (H 393; E I 188).  
 Dimethylätherprotocatechusäure-äthylester 263 (H 397).  
 — amid 264 (H 398).  
 — chlorid 264 (H 397; E I 191).  
 — methylester (H 396).  
 — nitril 264 (H 398).  
 Dimethylätherresorcylsäure 252, 259 (H 379, 388, 405; E I 177, 195).  
 Dimethylätherresorcylsäure-äthylester 253, 267 (H 381, 405).  
 — amid 260, 267 (E I 196).  
 — chlorid 267 (H 406; E I 195).  
 — methylester 252, 260, 267 (H 381, 405; E I 186, 195).  
 — nitril 253, 260 (H 388).  
 Dimethyläther-umbellsäure 293 (H 434).  
 — umbellsäureäthylester (H 435).  
 — umbellsäuremethylester (H 435).  
 Dimethyl-äthoxybenzamid (H 141).  
 — äthylcyclohexandion-carbonsäureäthylester 560.  
 — äthylcyclopentandion-dicarbonsäure-dimethylester (E I 438).  
 — äthylcyclopentanoldion-dicarbonsäure, Äthyläther (H 1015).  
 — äthylcyclobutanessigsäure 12 (H 25).  
 Dimethyläthylon- s. Dimethylacetyl-.  
 Dimethyläthyl-phenylglutaraldehydsäure-oxim 497.  
 — propylcyclohexanon-dicarbonsäureimidnitril (H 856).

- Dimethyl-amarsäure (E I 171).  
 — aminocampberylglykolsäure (H 798).  
 — amylohexylcyclohexenondicarbonsäure  
 nitrilimid (H 856).  
 — anemonin 602.  
 — anisamid 104 (E I 78).  
 — anisylacetamid (E I 119).  
 — anisylsigsäure (E I 119).  
 — anthracinoncarbonsäure (H 837).  
 — benzilsäure 229 (H 352).  
 — benzilsäurediäthylamid 229.  
 — benzilsäuremethylester (H 352).  
 Dimethylbenzophenon-carbonsäure 530, 531,  
 532 (H 766, 767, 768; E I 363).  
 — carbonsäureamid 531 (H 767).  
 — carbonsäurechlorid (H 768).  
 — carbonsäuremethylester 530, 531.  
 — dicarbonsäure (H 886).  
 Dimethylbenzoyl-acrylsäure (H 736).  
 — ameisansäure 488 (H 706, 707).  
 — benzoessäure 530, 531, 532 (H 766, 767, 768;  
 E I 363).  
 — benzoessäureamid 531 (H 767).  
 — benzoessäurechlorid (H 768).  
 — benzoessäuremethylester 531, 532.  
 — buttersäure (E I 342).  
 — crotonsäure (H 737).  
 — cyanid (H 707).  
 — essigsäureäthylester (H 712, 713;  
 E I 337).  
 — naphthalincarbonsäure 547.  
 — naphthoesäure 547.  
 — önanthsäure (E I 343).  
 — pelargonsäure (E I 343).  
 — propionsäure 494 (H 718, 719).  
 — valeriansäure (E I 342).  
 Dimethylbenzylacetondicarbonsäurediäthyl-  
 ester (E I 421).  
 Dimethylbicycloheptanol-carbonsäure 18  
 (H 32, 33; E I 15, 16, 17).  
 — carbonsäureamidoxim (E I 16).  
 — carbonsäurehydroxylamid (E I 15).  
 — carbonsäurehydroxylamid, Schwefelsäure-  
 ester (E I 16).  
 — essigsäure (H 34).  
 Dimethylbicycloheptanoncarbonsäure 439,  
 440 (H 636; E I 303, 304).  
 — heptanoncarbonsäureäthylester (E I 303).  
 — heptanoncarbonsäureamid (E I 303).  
 — heptanonoxalylsäureäthylester (E I 390).  
 — octadienoncarbonsäure (H 714).  
 — octanoncarbonsäure (H 853).  
 Dimethylbicyclopentanon-carbonsäure 435  
 (H 632; E I 301).  
 — carbonsäure, Derivate (H 633;  
 E I 301).  
 — dicarbonsäure 598 (H 852; E I 413).  
 — tricarbonsäureäthylester 656 (H 926;  
 E I 449).  
 — tricarbonsäurediäthylester 656 (H 926;  
 E I 449).  
 — tricarbonsäuretriäthylester 656 (H 926;  
 E I 449).  
 Dimethyl-biscarboxybenzhydridiphenyl-  
 äther (H 370).  
 — biscarboxybenzoyldiphenyl (E I 446).  
 — bisdioxy-carbomethoxyphenylazimethylen  
 (H 1001).  
 — butylbenzoylameisansäure (H 723).  
 — butylmandelsäure (H 287).  
 — butylphenylglykolsäure (H 287).  
 — butylphenylglyoxylsäure (H 723).  
 — camphoformolaminocarbonsäure (H 798).  
 — carbomethoxyphenylglyoxylsäure 609.  
 — carbomethoxyphenylsulfonium-  
 hydroxyd 74.  
 — carboxybenzaldehyd 488.  
 — carboxybenzoyldiphenyl (E I 383).  
 — carboxybenzoyldiphenyläther 706.  
 — carboxymandelsäure 359.  
 — carboxypbenylglyoxylsäure 609.  
 — cumarsäure 191 (H 315, 316).  
 Dimethylcyan-benzylalkohol 168.  
 — cyclohexandioncarbonsäureäthylester  
 (E I 437).  
 — cyclohexanon (H 613).  
 — cyclopentanon (H 611).  
 — cyclopentanoncarbonsäureäthylester  
 (H 849).  
 — cyclopentanonoxim (E I 294).  
 Dimethylcyclobutan-carbonsäureglykolsäure  
 (H 460).  
 Dimethylcyclobutandion-carbonsäureäthyl-  
 ester 556 (H 793; E I 387).  
 — carbonsäuremethylester 556 (E I 387).  
 — dicarbonsäurediäthylester 633 (E I 437).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 437).  
 Dimethylcyclo-butanessigsäureglykolsäure  
 (H 462).  
 — butanessigsäureoxalylsäure (H 850).  
 — butanoncarbonsäure (H 606).  
 — butanontricarbonsäuretriäthylester  
 (H 924).  
 — butenoloncarbonsäureäthylester (H 793;  
 E I 387).  
 — butenoloncarbonsäuremethylester 556  
 (E I 387).  
 — hexandioldicarbonsäure, Lacton vgl. 379.  
 Dimethylcyclohexandion-carbonsäureäthyl-  
 ester 558 (H 795; E I 388).  
 — carbonsäureäthylestersemicarbazon  
 (H 795).  
 — carbonsäuremethylester 558 (H 794).  
 — dicarbonsäureäthylesternitril (E I 437).  
 — dicarbonsäurebiscarbaminylhydrazid,  
 Disemicarbazon (E I 438).  
 — dicarbonsäurediäthylester 634 (H 899;  
 E I 438).  
 — dicarbonsäurediäthylesterdisemicarbazon  
 (E I 437).  
 — dicarbonsäurediäthylestersemicarbazon  
 634.  
 Dimethylcyclohexanol-carbonsäure (H 14, 15;  
 E I 8).  
 — dicarbonsäure (H 461).  
 — essigsäure (E I 11).

- Dimethylcyclohexanon-carbonsäure (H 944, 945).  
 — dicarbonsäureäthylestermenthylester 745.  
 — dicarbonsäureäthylestermenthylestersemicarbazon 745.  
 — dicarbonsäurediäthylester 744 (H 1014).  
 — dicarbonsäuredimenthylester 745.  
 — dicarbonsäuredimenthylestersemicarbazon 745.  
 Dimethylcyclohexanon-carbonsäure (H 613, 614).  
 — carbonsäure, Derivate (H 613, 614; E I 295).  
 — oxalylsäureäthylester 559.  
 Dimethylcyclohexantriondicarbonsäure-diäthylester 656.  
 — hexendiolicarbonsäurediäthylester (H 1014).  
 — hexenolessigsäureäthylester (E I 14).  
 — hexenolcarbonsäure (H 946).  
 Dimethylcyclohexanon-buttersäureäthylester (H 649).  
 — carbonsäure (H 633).  
 — carbonsäure, Derivate 436 (H 633, 634; E I 302).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 852).  
 — dicarbonsäurediäthylesteroxim (H 853).  
 — dicarbonsäuredimenthylester 598, 599.  
 — dicarbonsäuredimenthylestersemicarbazon 599.  
 — essigsäureäthylester (H 635; E I 303).  
 — oxalylsäure (E I 390).  
 — propionsäureäthylester (H 637).  
 Dimethylcyclopentandiol-dicarbonsäure (H 540).  
 Dimethylcyclopentandion-carbonsäure 557.  
 — carbonsäuredisemicarbazon 557.  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 899).  
 — dicarbonsäuredimethylester (H 899; E I 437).  
 — dicarbonsäuredimethylesteroxim (H 899).  
 — isobuttersäure 560.  
 — isobuttersäuremethylester 561.  
 Dimethylcyclopentanol-carbonsäure (H 12, 13; E I 7).  
 — carbonsäureessigsäure (H 461).  
 — dicarbonsäure 328 (H 460; E I 229).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 229).  
 — essigsäure (H 15).  
 Dimethylcyclopentanoncarbonsäure 424 (H 611, 612; E I 294, 295).  
 Dimethylcyclopentanoncarbonsäure-äthylester 424 (H 611; E I 295).  
 — essigsäurediäthylester (H 849).  
 — methylester 424 (H 611).  
 — nitril (H 611).  
 — nitriloxim (E I 294).  
 — nitrilsemicarbazon (H 611).  
 — oxim (H 611).  
 — propylester (H 611).  
 — semicarbazon (H 611, 612; E I 295).  
 Dimethylcyclopentanondicarbonsäure 594 (E I 412).  
 Dimethylcyclopentanon-dicarbonsäure, Derivate 595 (H 849; E I 411, 412).  
 — essigsäure und Derivate (H 615).  
 — tricarbonsäuretriäthylester 653 (E I 448).  
 Dimethylcyclopentendioncarbonsäure 561.  
 — pentenoloncarbonsäure 557, 672.  
 — pentenoncarbonsäure 435 (H 632; E I 301).  
 — pentenondicarbonsäure 598 (H 852; E I 413).  
 — pentenontricarbonsäureäthylester 656 (H 926; E I 449).  
 — pentenontricarbonsäurediäthylester 656 (H 926; E I 449).  
 — pentenontricarbonsäuretriäthylester 656 (H 926; E I 449).  
 — propanolcarbonsäure (H 4).  
 Dimethyläthyl-acetylbenzoesäure (E I 342).  
 — acetylbenzolcarbonsäure (E I 342).  
 — diäthylacetylhydrindencarbonsäure (E I 348).  
 — indandiondicarbonsäure (E I 442).  
 Dimethyl-dibenzoylbenzoesäure (H 842).  
 — dibenzylätherdicarbonsäure 163.  
 — dicarboxyphenylbrenztraubensäure (H 929).  
 — dichlorbenzoylbenzoesäure 530.  
 — dihydroresorcylsäureäthylester 558 (H 795; E I 388).  
 — dihydroresorcylsäureäthylestersemicarbazon (H 795).  
 — dihydroresorcylsäuremethylester 558 (H 794).  
 — dimethoxyphenylfulgensäure (H 563).  
 — dioxyisobutylcyclopropancarbonsäure 247.  
 Dimethyl-diphenyl-äthercarbonsäure (H 66).  
 — carboylbenzoesäure (E I 383).  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester (E I 478).  
 — disulfidcarbonsäure 128.  
 — disulfiddicarbonsäure 137.  
 Dimethyl-disalicylamid 58.  
 — distyryldisulfiddicarbonsäure 190.  
 Dimethylencampher-allylessigsäureäthylester 581.  
 — bernsteinsäurediäthylester 640.  
 — butylelessigsäureäthylester 580.  
 — methylelessigsäureäthylester 579.  
 — propylelessigsäureäthylester 580.  
 Dimethyl-formaurindicarbonsäure (E I 507).  
 — formylbenzoesäure 488.  
 — formylbenzolcarbonsäure 488.  
 — formylcyclobutan-carbonsäure, Semicarbazon (H 612).  
 — formylcyclopropan-carbonsäure 422.  
 — gallussäure 340 (H 480; E I 239, 240).  
 Dimethylglutaryl-säure-cyclopropandimethyl-dihydroresorcinspiran 604.  
 — methylcyclopropandimethyl-dihydroresorcinspiran 604.  
 — phenylcyclopropandimethyl-dihydroresorcinspiran 617.

- Dimethyl-hydrokaffeesäure 279 (H 424; E I 205).  
 — indandiondicarbonsäure 639 (E I 441).  
 — indandiontetracarbonsäure 668.  
 — indandiontricarbonsäure 662.  
 — isopropylcyclopentenoncarbonsäureäthylester (H 641).  
 — isopropylcyclopentenonoxalylsäureäthylester (H 796).  
 — kaffeesäure 294 (H 437; E I 212).  
 — kaffeesäureäthylester 295 (H 438).  
 — kaffeesäureanhydrid 296.  
 — kaffeesäurechlorid 296.  
 — kaffeesäuredibromid 280.  
 — malonyldiphenylcarbonsäure (E I 407).  
 — malonylnaphthalindicarbonsäure (E I 442).  
 — malonylnaphthalsäure (E I 442).  
 — mandelsäure 167, 168 (H 274, 275).  
 Dimethylmethoxyäthyl- s. Dimethylisopropyl-  
 Dimethylmethoxy-phenylcyclohexandiondicarbonsäurediäthylester (H 1041).  
 — phenylfulgensäure (H 525, 526).  
 — phenylhydracrylsäure (H 434).  
 — phenylpropionsäure (E I 119).  
 — phenylthioacetamid 113.  
 — thiobenzamid 110.  
 Dimethylmethylal- s. Dimethylformyl-  
 Dimethylmethylol- s. Dimethyloxymethyl-  
 Dimethyl-naphthindandiondicarbonsäure (E I 442).  
 — nitrophenylbrenztraubensäureäthylester 490.  
 — oxobutylcyclopropancarbonsäure 432.  
 — oxocarbäthoxybutylbicyclohepten 451.  
 — oxoisopropylcyclobutanessigsäure 434.  
 — oxyäthylcyclobutanessigsäure 12 (H 25).  
 — oxyäthylcyclobutyllessigsäure 12 (H 25).  
 — oxyäthylpropylcyclopentancarbonsäure (E I 14).  
 — oxycarboxypropylcyclopropancarbonsäure 329.  
 — oxycinnamoylcyclobutanessigsäure 694.  
 Dimethyloxymethyl-benzonitril 168.  
 — cyclopentancarbonsäure (E I 11).  
 — cyclopentandicarbonsäure (H 462).  
 — cyclopentanolcarbonsäureamid (H 373).  
 Dimethyl-perinaphthindandiondicarbonsäure (E I 442).  
 — phenolphthalein vgl. 376.  
 — phenoxybenzoesäure (H 66).  
 — phenoxyzimtsäure (H 301).  
 — phenoxyzimtsäureäthylester (H 302).  
 Dimethylphenyl-acetessigsäure 493.  
 — acetessigsäure, Derivate 493 (H 717).  
 — benzoylbuttersäure 534 (E I 368).  
 — benzoylbuttersäure, Derivate (E I 368).  
 — cyclohexandioncarbonsäure (H 828).  
 — cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester (H 908).  
 — dicarboxybutyraldehyd 611.  
 — dihydroresorcylsäure (H 828).  
 — glutaraldehydsäure 495; Oxim 495.  
 — glykolsäure 167 (H 274, 275).  
 Dimethylphenyl-glyoxylsäure 488 (H 706, 707).  
 — mercaptozimtsäure (E I 133).  
 — mercaptozimtsäureäthylester (E I 134).  
 — phenylglyoxypropionsäure (E I 401).  
 — tartronsäurediäthylester (H 517).  
 — tartronsäuredimethylester (H 517).  
 Dimethyl-phloroglucincarbonsäure (H 495).  
 — phloroglucindicarbonsäurediäthylester 656.  
 — phthalonsäure 609.  
 — phthalonsäuredimethylester 609.  
 — salicylsäure 162, 163, 164 (H 264, 265; E I 116).  
 — succinylobernsteinsäurediäthylester (H 899; E I 438).  
 — sulfitaugenoxysäure 413, 414.  
 — terephthalonsäure 609.  
 — terephthalonsäuredimethylester 609, 610.  
 — terephthalonsäuredimethylestersemicarbazon 609.  
 — terephthalonsäuremethylester 609.  
 — tetramethylenisobutyrylhydrindencarbonsäure 512.  
 — tolylessigsäureäthylester (H 718).  
 — tropasäureäthylester (H 277).  
 — umbellsäure 293 (H 434).  
 — xanthophansäure 661.  
 Dinaphthanthracendichinon-dicarbonsäure 664.  
 — tetracarbonsäure 669.  
 Dinaphthoyl-benzoldicarbonsäure 651.  
 — isophthalsäure 651.  
 — isophthalsäuredimethylester 651.  
 — terephthalsäure 651.  
 Dinaphthyl-glykolsäure 245.  
 — glykolsäurediäthylamid 245.  
 — ketoncarbonsäure 554.  
 Dinatriumsalicylat 33.  
 Dinitro-acetonphenylphenyllessigsäure (E I 338).  
 — acetoxybenzonitril (H 147).  
 — acetylisoanillinsäure (H 403).  
 — acetylsalicylsäurenitrophenylester (H 124).  
 — acetylsalicylsäurephenylester (H 124).  
 — äthoxybenzoesäure 69 (H 122, 184; E I 53).  
 — äthoxybenzoesäureäthylester (H 185).  
 — äthoxybenzonitril 108.  
 — anisamid 108.  
 — anisoylchlorid 108.  
 — anissäure 108 (H 184; E I 80).  
 — anissäureäthylester (H 185).  
 — anissäuremethylester 108 (H 184).  
 — anthrachinoncarbonsäure 586 (H 836).  
 — anthranolcarbonsäure (H 776).  
 — anthroncarbonsäure (H 776).  
 Dinitrobenzophenon-carbonsäure 521 (H 754).  
 — carbonsäuremethylester (H 752).  
 — dicarbonsäure 617.  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 884).  
 Dinitrobenzoylacetessigsäureäthylester (H 819).



- Dinitrobenzoyl-ameisensäureäthylester 464.  
 — anthrachinoncarbonsäure 631.  
 — benzoessäure (H 754).  
 — benzoessäuremethylester (H 752).  
 — essigsäureäthylester (H 682).  
 Dinitro-carbomethoxyphenoxyessigsäure-  
 methylester 108.  
 — carboxyphenoxyessigsäure 108.  
 — carboxyphenyläthylidenindandion und  
 Derivate 590.  
 — cumarinsäure 178 (E I 128).  
 — cyandesoxybenzoin (E I 360).  
 — cyannaphthol (H 337).  
 — cyanphenol (H 124, 147).  
 — cyansalicylsäureäthylester (H 507).  
 — desoxybenzoincarbonsäurenitril (E I 360).  
 — diacetylgallussäureäthylester (H 492).  
 — dibenzoylmalonsäurediäthylester (H 912).  
 — dibenzylacetylmalonsäurediäthylester  
 623.  
 — dicyandiphenyldisulfid (E I 81).  
 Dinitrodimehoxy-benzoessäure (H 376, 403;  
 E I 176, 194).  
 — benzoessäureäthylester (H 377).  
 — benzoessäuremethylester (H 377, 404;  
 E I 194).  
 — benzonitril (E I 186).  
 — diacetyldiphenyldicarbonssäure (E I 289).  
 — phtalsäure (H 550).  
 — zimtsäure 293.  
 Dinitrodimethyl-benzoylameisensäure (H 708).  
 — butylphenylglyoxylsäure (H 723).  
 — phenylbrenztraubensäure 491.  
 — phenylglyoxylsäure (H 708).  
 — salicylsäure (E I 116).  
 Dinitrodioxy-benzoessäure 256 (H 383; E I 180).  
 — benzonitril 256.  
 — naphthalindicarbonssäure 394.  
 — terephtalsäure 386.  
 — triphenylmethancarbonssäure 322.  
 — triphenylmethandicarbonssäure 401.  
 — truxillsäure (H 571).  
 Dinitrodiphenacetyl (H 685).  
 Dinitrodiphenyl-äthercarbonssäure (H 118, 122;  
 E I 53, 70).  
 — äthercarbonssäureäthylester (H 118).  
 — äthercarbonssäureamid (H 119).  
 — äthercarbonssäuremethylester (H 118).  
 — sulfidcarbonssäure (E I 54).  
 — sulfidcarbonssäuremethylester (E I 58).  
 — sulfoncarbonssäure (H 186; E I 54).  
 — sulfoxycarbonssäure (E I 54).  
 — sulfoxycarbonssäuremethylester (E I 58).  
 Dinitro-everninsäure (E I 204).  
 — everninsäuremethylester 275.  
 — formylsalicylsäuremethylester 677.  
 — gallussäureäthylester (H 492).  
 — hemipinsäure (H 550).  
 — hemipinsäuredimethylester (H 550).  
 — hydrocumarsäure (H 244; E I 247).  
 — hydrocumarsäure, Derivate (H 248).  
 — isovanillinsäure (H 403; E I 194).  
 — isovanillinsäuremethylester (H 403).  
 Dinitromethoxy-acetoxybenzoessäure (H 403).  
 — benzamid 108.  
 — benzoessäure 86, 108 (H 122, 184; E I 67,  
 80).  
 — benzoessäureäthylester (H 123, 185).  
 — benzoessäureamid 86.  
 — benzoessäurechlorid 86.  
 — benzoessäuremethylester 108 (H 123, 184).  
 — benzonitril 70 (H 124; E I 53).  
 — benzophenoncarbonssäure (H 971).  
 — benzoylbenzoessäure (H 971).  
 — benzoylchlorid 108.  
 — phenylessigsäure (E I 82).  
 — phenylessigsäuremethylester (E I 82).  
 — phenylmalonsäurediäthylester (E I 257).  
 — phenylzimtsäure 232.  
 Dinitro-methylphenylacetessigsäureäthylester  
 (E I 338).  
 — methylphenylbrenztraubensäure 487.  
 — naphthylacetessigsäureäthylester 516.  
 — nitryloxyhydrozimtsäureäthylester 151.  
 — nitryloxyhydrozimtsäuremethylester 151.  
 Dinitrooxybenzoessäure 69, 85, 108 (H 122, 183;  
 E I 52, 80).  
 Dinitrooxybenzoessäure- s. a. Dinitrosalicyl-  
 säure-.  
 Dinitrooxy-benzoessäureäthylester (H 123, 184;  
 E I 67).  
 — benzoessäuremethylester (H 122, 184).  
 — benzonitril (H 124, 147; E I 53).  
 — benzophenoncarbonssäure 704.  
 — benzoylbenzoessäure 704.  
 — cyandibenzyl 227 (H 347).  
 — dibenzylcarbonssäure 227.  
 — dimethylbenzoessäure (H 265; E I 116).  
 — diphenylsulfidcarbonssäure (H 133).  
 — fluorencarbonssäure (H 355, 356; E I 159).  
 — formylbenzoessäuremethylester 677.  
 — hydrozimtsäure 147 (H 244, 247).  
 — hydrozimtsäure, Derivate (vgl. H 248).  
 — methoxybenzoessäure 256 (H 403; E I 176,  
 194).  
 — methoxybenzoessäuremethylester (H 403).  
 — methoxymethylbenzoessäure (E I 204).  
 — methoxymethylbenzoessäuremethylester  
 275.  
 — methylbenzoessäure (H 239, 240).  
 — methylbenzoessäure, Derivate (H 239).  
 — methylbenzophenoncarbonssäure 707.  
 — methylbenzoylbenzoessäure 707.  
 — naphthoesäure (H 337).  
 — naphthoesäurenitril (H 337).  
 — phenylpropionsäure 147 (H 244, 247).  
 — phenylpropionsäure, Derivate (H 248).  
 — phtalsäure (H 498).  
 — terephtalsäure (H 507).  
 — terephtalsäureäthylesternitril (H 507).  
 — terephtalsäuredimethylester (E I 257).  
 — thiosalicylsäure (H 133).  
 — toluylsäure (H 239, 240).  
 — trimethylzimtsäure (E I 142).  
 — xylylsäure (H 265).  
 — zimtsäure 178 (E I 128).

Dinitro-phenolphthalin 322.  
 — phenoxybenzoesäure (H 122; E I 70).  
 — phenylacetessigsäureäthylester 485 (H 700; E I 332).  
 — phenylacetessigsäureäthylester, Benzoat der Enolform (E I 138).  
 — phenylacetessigsäuremethylester (H 700).  
 — phenylenbisacetessigsäureäthylester 638 (E I 440).  
 — phenylenmalonsäureacetessigsäuretriäthylester (E I 452).  
 — phenylglyoxylsäureäthylester 464.  
 — phenylmercaptobenzoessäure (E I 54).  
 — phenylsulfonbenzoessäure (H 186).  
 — phthalacnconcarbonsäureäthylester (H 844).  
 — podocarpinsäure (H 327).  
 — resodicarbonsäure 386.  
 — resorcylsäure 256 (H 383; E I 180).  
 — salicenyamidoxim (H 124).  
 Dinitrosalicylsäure 69 (H 122; E I 52).  
 Dinitrosalicylsäure-äthylester (H 123).  
 — amidoxim (H 124).  
 — chlorid (H 124).  
 — methylester (H 122).  
 — naphthylester (H 124).  
 — nitril (H 124; E I 53).  
 — nitrophenylester (H 123).  
 — phenylester (H 123).  
 Dinitrosalol (H 123).  
 Dinitroso-cyclohexandiendioldicarbonsäureäthylester (H 897).  
 — cyclohexandiondicarbonsäureäthylester (H 897).  
 — dimethylbenzoylameisensäure (H 707).  
 — dimethylphenylglyoxylsäure (H 707).  
 — oxoallylbenzoessäure (H 823).  
 — oxoallylbenzoessäuremethylester (H 823).  
 — succinylbernsteinsäureäthylester (H 897).  
 Dinitro-triacetoxybenzoessäureäthylester (H 492).  
 — triacetylallussäureäthylester (H 492).  
 — trimethoxybenzoessäure (E I 252).  
 — trimethoxybenzoessäuremethylester (E I 252).  
 — trimethoxyzimtsäure 353.  
 — trimethyläthergallussäure (E I 252).  
 — trimethyläthergallussäuremethylester (E I 252).  
 — trimethylbenzoylameisensäure (H 714).  
 — trimethylphenylglyoxylsäure (H 714).  
 — trioxybenzoessäureäthylester (H 492).  
 — triphenylcarbinoltricarbonsäure (H 585).  
 — vanillinsäure (E I 194).  
 — veratrumsäure (H 403; E I 194).  
 — veratrumsäuremethylester (H 404; E I 194).  
 Diossellinsäure 274 (H 415; E I 203).  
 Diosal 66.  
 Diximino-aminotolyläthan 482.  
 — phenylpropionhydroxamsäure 566.  
 Dioxo- s. a. Diketo-.

Dioxo-acetylhydrindencarbonsäureäthylester (E I 421).  
 — allylhydrindencarbonsäureäthylester 579.  
 — benzoyltetrahydronaphthoesäureäthylester (H 1011).  
 — biscarboxyphenylbutan (H 915, 916).  
 — bisdimethoxyphenylbutandicarbonsäure-dinitril 775.  
 — bisnitrophenylbutan (H 685).  
 — bisoxycarboxybenzaltetrahydroanthrachinon und Halogenderivate (E I 527).  
 — butylbenzoessäure (H 819; E I 396).  
 — butylbenzolcarbonsäure (H 819; E I 396).  
 — butylbenzonitril (E I 397).  
 — carboxybenzoylhydrinden 628.  
 — carboxyphenyltolylbutan (H 834).  
 — carboxyphenyltolylbutancarbonsäure (E I 443).  
 — cholansäure vgl. 574.  
 — cholensäure vgl. 578.  
 — cycloheptylessigsäureäthylester (E I 388).  
 — cyclohexadienylcrotonensäure (H 816).  
 — cyclohexylessigsäure 557 (H 793).  
 — cyclohexylpropionsäure 558 (H 794).  
 — cyclopentylessigsäureäthylester (H 793; E I 387).  
 — dekahydronaphthalincarbonsäureäthylester 562.  
 — dekahydronaphthoesäureäthylester 562.  
 — diäthylhydrindencarbonsäure 577.  
 — diäthylhydrindencarbonsäure (E I 441).  
 — diäthylhydrindentricarbonsäure 663.  
 — dibenzoylpentandicarbonsäureäthylester 664.  
 — dicyclobutylmethandicarbonsäure diamid 667.  
 — dicyclohexylcarbonsäureäthylester 563.  
 — dihydrobenzanthrencarbonsäure 592.  
 — dihydronaphthalincarbonsäure 578 (H 828; E I 399).  
 — dihydronaphthoesäure 578 (H 828; E I 399).  
 — diiminodiphenyldicyanhexan 663.  
 — diiminodiphenylhexandicarbonsäure-diäthylester (H 936).  
 — diindylmethandicarbonsäure 647.  
 Dioxodimethyl-cyclopentylisobuttersäure 560.  
 — diäthylhydrindencarbonsäure (E I 442).  
 — dicyclohexylpropandicarbonsäureäthylester (H 901—902).  
 — diphenylheptancarbonsäureäthylester (E I 402).  
 — hexahydrobenzoessäureäthylester 558 (H 795; E I 388).  
 — hexahydrobenzoessäuremethylester 558 (H 794).  
 — hydrindencarbonsäure 639 (E I 441).  
 — hydrindentetracarbonsäure 668.  
 — hydrindentricarbonsäure 662.  
 — oktahydronaphthalinpropionsäure 565 (H 804; E I 393).  
 Dioxodiphenyladipinsäure-amidnitril (H 912).  
 — dinitril 640 (vgl. H 912; E I 443).

- Dioxodiphenyl-butancarbonsäure, Derivate (H 832, 833).  
 — butandicarbonsäureamidnitril (H 912).  
 — butandicarbonsäurediäthylester 641 (H 913).  
 — butandicarbonsäuredinitril 640 (vgl. H 912; E I 443).  
 — butylendicarbonsäure (H 919).  
 — diphenylenhexadiendicarbonsäurediäthylester (H 923).  
 — heptadiendicarbonsäurediäthylesternitril (H 924).  
 — heptancarbonsäurediäthylester (H 834).  
 — hexadiendicarbonsäuredinitril (E I 444).  
 — hexancarbonsäurediäthylester (H 834; E I 401, 402).  
 — hexandicarbonsäuredinitril 641 (H 918; E I 443).  
 — hexendicarbonsäure 644 (H 920).  
 — hexylendicarbonsäure 644 (H 920).  
 — isobuttersäure (H 830).  
 — isovaleriansäure (H 833).  
 — isovaleriansäurediäthylester (E I 401).  
 — korksäuredinitril (H 918; E I 443).  
 — octencarbonsäurediäthylester (H 839).  
 — pentancarbonsäure (H 833).  
 Dioxodiphenylpentandicarbonsäure (H 916).  
 Dioxodiphenylpentandicarbonsäure-äthylesternitril (H 917).  
 — diäthylester 641 (H 916, 917, 918).  
 — methylesternitril (H 917).  
 — nitril (H 917).  
 — propylesternitril (H 917).  
 Dioxodiphenyl-pimelinsäurediäthylester 641.  
 — pivalinsäurediäthylester (H 833).  
 — propancarbonsäure (H 830; E I 400).  
 Dioxo-ditolyldipinsäuredinitril 641.  
 — ditolybutandicarbonsäuredinitril 641.  
 — hexahydrophthalsäurediäthylester 631.  
 — hexahydrophthalsäurediäthylestersemicarbazon 631 Z. 6. v. u.  
 — hexahydrophthalsäuredimethylester 631.  
 — hexahydrophthalsäuredimethylestersemicarbazon 632.  
 — hexahydrophthalsäuredinitril 632.  
 Dioxohydrinden- s. a. Diketohydrinden-, Indandion-.  
 Dioxohydrinden-carbonsäure 574 (H 823, 824; E I 397).  
 — carbonsäurediäthylester 574 (H 823, 824; E I 397).  
 — carbonsäurediäthylesterdioxim (H 824).  
 — carbonsäuremethylester 574.  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 906).  
 — dicarbonsäurediäthylesternitril (E I 441).  
 — dicarbonsäurediäthylester 638 (H 906; E I 441).  
 Dioxo-hydrindylidenpropiofenoncarbonsäure 629.  
 — hydrindylmethylenacetessigsäurediäthylester (H 879).  
 Dioxo-indenofluorencarbonsäure 592.  
 — methoxyphenylönanthsäure (E I 490).  
 Dioxomethyl-cyclohexyllessigsäure (H 794).  
 — cyclopentyllessigsäurediäthylester (E I 388).  
 — diphenylheptancarbonsäurediäthylester (H 834; E I 402).  
 — diphenylpentancarbonsäure (E I 401).  
 — hydrindencarbonsäurediäthylester (H 825; E I 399).  
 — phenylhydrindyllessigsäurediäthylester (H 837—838).  
 — tetrahydronaphthalinessigsäure 577.  
 — tetrahydronaphthalinessigsäureoxim 577.  
 — tetrahydronaphthalinessigsäuresemicarbazon 577.  
 Dioxo-naphthalindihydridcarbonsäure (H 828; E I 399).  
 — naphthalintetrahydriddicarbonsäurediäthylester (H 564).  
 — naphthylbutancarbonsäurediäthylester (H 830).  
 — naphthylenamylencarbonsäurediäthylester (H 837).  
 — naphthylenoctadiendicarbonsäurediäthylester (H 921).  
 — norcholansäure vgl. 574.  
 — octandicarbonsäure 745 Anm.  
 — oktahydroanthracencarbonsäurediäthylester 579.  
 — oxybenzaloxycarboxybenzaltetrahydroanthrachinon, Halogenderivate (E I 524).  
 — oxymethylphenylpropancarbonsäurediäthylester 735.  
 — oxynaphthylbuttersäurediäthylester (H 1008).  
 — oxynaphthylpropancarbonsäurediäthylester (H 1008).  
 — oxyphenylbutancarbonsäure, Methyläther-äthylester (H 1004).  
 — oxyphenylbuttersäurediäthylester (H 1003).  
 — oxyphenylpropancarbonsäurediäthylester (H 1003).  
 — perinaphthylenamylencarbonsäurediäthylester (H 837).  
 — perinaphthylenoctadiendicarbonsäurediäthylester (H 921).  
 Dioxophenyl-amylencarbonsäure (E I 399).  
 — amylencarbonsäurediäthylester 576 (H 825).  
 — amylencarbonsäuremethylester (E I 399).  
 — butancarbonsäure 569.  
 — butancarbonsäurediäthylester 570 (H 817; E I 396).  
 — buttersäure 567 (H 814; E I 395).  
 — capronsäurediäthylester 571.  
 — carboxybenzylbutan (H 834).  
 — carboxyphenylpropan (H 832).  
 — cyclohexylglyoxylsäurediäthylester (H 877).  
 — heptancarbonsäurediäthylester (H 822).  
 — heptantetracarbonsäuretetramethylester (H 941).  
 — hexancarbonsäure 572 (H 821).  
 — hexylencarbonsäurediäthylester 576 (H 825).

- Dioxophenyl-hydrindyllessigsäure und Derivate 569 (H 837).  
 — önanthsäure 572 (H 821).  
 — pentancarbonsäure (H 820).  
 — pentancarbonsäureäthylester 571 (H 819, 820, 821).  
 Dioxophenylpenten- s. a. Dioxophenylamylen-  
 Dioxophenyl-pentencarbonsäureäthylester 576 (H 825).  
 — valeriansäure 569.  
 — valeriansäuremethylester 569.  
 — valeronitril 569.  
 — valeronitril, Methylalkoholat 569.  
 Dioxo-styrylheptandicarbonsäurediäthylester (H 908).  
 — tetrahydronaphthalindicarbonsäurediäthylester (vgl. H 564).  
 — tetraphenylbutandicarbonsäureanhydrid 660.  
 — tetraphenylbutandicarbonsäuredinitril 650.  
 — tolylhydrindyllessigsäureäthylester (H 838).  
 — trimethylcarboxycycloheptenyldenpropionsäure (H 903; E I 440).  
 Dioxotriphenyl-heptylencarbonsäureäthylester (E I 410).  
 — hexancarbonsäureäthylester (H 842).  
 — isobuttersäure (H 842).  
 — pentancarbonsäureäthylester (E I 409).  
 — pentandicarbonsäurediäthylester (H 922; E I 445).  
 — propancarbonsäure (H 842).  
 Dioxy-abietinsäure 291; Derivate s. bei Dioxydihydroabietinsäure.  
 — acetophenoncarbonsäure 726 (H 1000).  
 — acetoxybenzoesäure 332, 334, 341 (E I 240).  
 — acetoxydimethylbenzoesäuremethylester (H 496).  
 — acetylbenzoesäure 726 (H 1000).  
 — acetylbenzoesäureäthylester (H 1001).  
 — acetylbenzoesäuremethylester 726 (H 1000).  
 — äthoxybenzyl-naphthoesäureäthylester (E I 266).  
 — äthylbenzalglutarsäure, Dilacton (H 874).  
 — äthylbenzoesäure 283 (H 429).  
 — äthylbenzolcarbonsäure 283 (H 429).  
 — äthylbenzylglutarsäure, Dilacton (H 872).  
 — allylbenzoesäure, Derivate (H 441; E I 215).  
 — allylbenzolcarbonsäure, Derivate (H 441; E I 215).  
 — anthracencarbonsäure 711.  
 — anthracendicarbonsäure 761.  
 — anthrachinoncarbonsäure 761 (H 1033, 1035, 1036; E I 509; 510).  
 — apocampfersäure (H 540).  
 — aurindicarbonsäure (H 1050).  
 — aurintricarbonsäure (H 1054).  
 Dioxybenzal- s. a. Dioxybenzyliden-  
 Dioxy-benzalcyaneessigsäureäthylester 392 (E I 279).  
 — benzaldazindicarbonsäuredimethylester 676.  
 Dioxy-benzalmalonsäureäthylesternitril 392 (E I 279).  
 — benzalmalonsäureamidnitril 392 (H 562).  
 — benzalmalonsäuredinitril 393 (H 561).  
 — benzalpropionsäure, Derivate (H 440).  
 — benzamid 253 (H 398; E I 175).  
 — benzamidoxim (H 382).  
 — benzaminoessigsäure (H 398).  
 — benzaminozimtsäure (E I 486).  
 — benzhydrylnaphthochinoncarbonsäure, Hydrat (H 1037).  
 — benzilsäure 368.  
 — benziminoäthyläther 253.  
 — benziminohydrozimtsäure (E I 486).  
 — benziminomethyläther 253.  
 Dioxybenzochinon- s. Dioxychinon-  
 Dioxybenzoesäure 248, 251, 257, 259, 260, 266 (H 375, 377, 384, 388, 389, 404, 406; E I 173, 176, 180, 186, 187, 195).  
 Dioxybenzoesäure-acetonylester (H 405).  
 — äthylester 252 (H 376, 387, 396, 405; E I 183).  
 — carboxyphenylester (H 397).  
 — methoxyphenylester (H 397).  
 — methylester 252, 260, 263 (H 386, 396, 405; E I 174, 178, 182).  
 — nitrobenzylester (E I 179, 183).  
 — phenacylester (H 406).  
 — phenylester (H 397).  
 Dioxybenzol (H 137).  
 Dioxybenzolcarbonsäure s. Dioxybenzoesäure.  
 Dioxybenzol-dicarbonsäure 383, 384, 385 (H 543, 550, 551, 552, 553, 554; E I 275, 276, 277).  
 — dicrotonsäure (H 563).  
 — tetracarbonsäure (H 592).  
 — tricarbonsäureamid (H 586).  
 — tricarbonsäurediäthylester (H 585).  
 — tricarbonsäurediäthylesteramid (H 586).  
 — tricarbonsäuretriäthylester (H 585).  
 Dioxy-benzonitril 253, 264 (H 382, 398; E I 192).  
 — benzonorcarencarbonsäure (H 442).  
 Dioxybenzophenon-carbonsäure 738, 740 (H 1007; E I 491, 492).  
 — carbonsäureäthylester 739 (E I 492).  
 — carbonsäuremethylester 739.  
 — carbonsäurepropylester (E I 493).  
 Dioxybenzoyl-ameisensäure 718 (H 987, 988; E I 484).  
 — benzoesäure 738, 740 (H 1007; E I 491, 492).  
 — benzoesäureäthylester 739 (E I 492).  
 — benzoesäuremethylester 739.  
 — benzoesäurepropylester (E I 493).  
 — essigsäurenitril (E I 486).  
 — naphthoesäureäthylester (H 1011).  
 — oxybenzoesäure 99, 333, 341 (H 162; E I 76, 235, 241).  
 — oxybenzoesäuremethylester (E I 243).  
 — oxyisophthalsäurediäthylester 407.  
 — propionsäure 728.

- Dioxybenzyl-cyanessigsäure 389.  
 — glutarsäure, Dilacton (H 868).  
 — glykolsäure (H 495).  
 Dioxybenzyliden- s. a. Dioxybenzal-  
 Dioxybenzyliden-cyanessigsäure 391, 392.  
 — cyanessigsäureäthylester 392 (E I 270).  
 — cyanessigsäureamid 392 (H 562).  
 — malonsäuredinitril 393 (H 561).  
 Dioxybenzyl-malonsäure (H 560).  
 — methoxyphenacylmalonsäure (E I 523).  
 — naphthalincarbonsäureäthylester  
 (E I 224).  
 — naphthoesäureäthylester (E I 224).  
 — phenacylmalonsäure (E I 516).  
 Dioxybiscarboxy-benzhydridiphenyl 403.  
 — benzhydridiphenyläther (H 454).  
 — benzoylnaphthalin (H 1050).  
 — phenylmercaptoanthrachinon (E I 56).  
 — phenylpropandicarbonsäure (H 942).  
 Dioxy-brombenzyl-naphthoesäureäthylester  
 (E I 224).  
 — bromphenäthylbenzoesäure 314, 315.  
 — camphersäure (H 540).  
 — camphoceansäure (H 372).  
 — carbäthoxyphenylessigsäure (H 558,  
 559).  
 — carbäthoxyphenylessigsäureäthylester  
 (H 559).  
 — carbomethoxyoxybenzoesäure 341 (E I 235,  
 241).  
 — carbomethoxyphenoxyessigsäuremethyl-  
 ester 343.  
 Dioxycarboxy-äthylumarocarbonsäure 339.  
 — benzoyldiphenyl (E I 490).  
 — benzylglutarsäure, Dilacton (H 929).  
 — carbäthoxyphenylessigsäure (H 586).  
 — carbäthoxyphenylessigsäureäthylester  
 (H 586).  
 — carbäthoxyphenylessigsäureamid  
 (H 586).  
 — hydrozimtsäure 389.  
 — phenoxyessigsäure 342.  
 — phenylbuttersäure, Dilacton (H 867).  
 — phenylessigsäure (H 558).  
 — phenylessigsäureäthylester (H 559).  
 — phenylpropionsäure 389 (H 560).  
 — phenylschwefelsäure (H 483).  
 — phenylsulfonanthrachinon 73.  
 Dioxy-chinondicarbonsäure (H 1046).  
 — chinondicarbonsäurediäthylester (H 1046;  
 (E I 520)).  
 — chinondicarbonsäurediäthylesteroxim 770  
 (E I 520).  
 — chlorbenzyl-naphthoesäureäthylester  
 (E I 224).  
 — chlorphenylsulfonzimtsäurenitril 355.  
 — choladiensäure vgl. 302, 303.  
 — cholensäure vgl. 292.  
 — cholensäure vgl. 301, 302.  
 — cinnamoylochinasäure 378 (E I 271).  
 — cinnamoyloxy-cyclohexantriol-carbonsäure  
 378 (E I 271).  
 — cuminsäure (H 433).  
 Dioxoyoyan-hydrozimtsäure 389.  
 — zimtsäure 391, 392.  
 — zimtsäureäthylester 392 (E I 279).  
 — zimtsäureamid 392 (H 562).  
 Dioxy-cycloheptandiessigsäure 380, 596.  
 — cyclopentandiessigsäure 594.  
 — cyclopentyl-dodecancarbonsäure 247  
 (H 374).  
 — cyclopentylisobuttersäure (E I 372).  
 — dextropimarsäure 291.  
 — diäthylacetylbenzoesäure (E I 488).  
 — diäthylacetylbenzol-carbonsäure (E I 488).  
 — dibenzamid 100.  
 — dibenzoyldisulfid 78.  
 — dibenzyl 314.  
 — dibenzylbernsteinsäure (H 568).  
 — dibenzyl-carbonsäure 314.  
 — dibenzyl-dicarbonsäure und Derivate  
 (H 567).  
 — dibenzyltriphenylcarbinol-carbonsäure,  
 Lacton vgl. 377.  
 — dicamphylsäure (H 563).  
 — dicarbäthoxyphenylessigsäure (H 586).  
 — dicarbäthoxyphenylessigsäureäthylester  
 (H 586).  
 — dicarbäthoxyphenylessigsäureamid  
 (H 586).  
 — dicarboxyphenylessigsäuretrimethylester  
 (H 586).  
 — dicyanichinon (E I 520).  
 — dicyannaphthalin (E I 279).  
 — dicyanstyrol 393.  
 Dioxydihydro-abietinsäure 291.  
 — abietinsäure, Acetyl-derivat 291 Z. 21 v. o.  
 — abietinsäurediacetat 291.  
 — abietinsäuremethylester 291.  
 — camphoceansäure (H 372).  
 — campholensäure (H 374).  
 — campholytsäure 247 (H 373).  
 — campholensäure, Diacetyl-derivat 247.  
 — chaulmoograsäure 247, 248 (H 374, 375).  
 — chaulmoograsäuremethylester 247, 248  
 (H 375).  
 — chrysanthemumsäure 247.  
 — cyclogeraniumsäure (H 373; E I 173).  
 — dextropimarsäure 291.  
 — dextropimarsäure, Diacetat 291.  
 — diphtalyl 640 (H 910; E I 442).  
 — fencholensäurenitril (E I 173).  
 — infracampholensäureamid (H 373).  
 — laurolensäure (H 372).  
 — lauronolsäure (H 372).  
 — phenanthrendicarbonsäure, Derivate  
 (H 569—570).  
 — pulegensäuremethylester (H 374).  
 — pulegensäuremethylesterdibenzoat (H 374).  
 — shikimisäure (H 576).  
 — terephthalsäure (H 893).  
 — terephthalsäure, Derivate (H 541, 542,  
 894—897).  
 Dioxy-diketodihydroterephthalsäure (H 1046).  
 — dimethoxybenzoesäure 380 (H 541;  
 E I 273).

- Dioxydimethoxydiphenyl-dicarbonssäure (E I 289).  
— malonsäuredimethylester (H 588).  
Dioxydimethyl-benzoesäure 285 (H 431).  
— benzoesäureäthylester 286.  
— hexzoesäuremethylester 285 (H 430; E I 209).  
— benzolcarbonsäure 285 (H 431; E I 209).  
— benzophenoncarbonsäure (H 1009; E I 494).  
— benzoylbenzoesäure (E I 494).  
— dibenzamid 132, 136, 139.  
Dioxydimethyl-diisopropyl-diphenylessigsäureamid 316.  
— diphenylessigsäurenitril 316, 317.  
— triphenylcarbinolcarbonsäure (E I 268).  
— triphenylcarbinolcarbonsäure, Lacton vgl. 376.  
Dioxydimethyldiphenyl-dicarbonssäure (H 568).  
— methandicarbonssäure 398 (H 568; E I 281).  
— methandicarbonssäureamid 398.  
— valeriansäure (E I 222).  
Dioxydimethyl-fuchsontricarbonsäure (E I 525).  
— isopropyldiphenylessigsäure 316.  
— isopropyldiphenylessigsäureamid 316.  
— isopropyldiphenylessigsäurenitril 316.  
— tetrahydronaphthylpropionsäure 301 (H 441; s. a. H 17, 616; H 18, 38 Anm.).  
Dioxydimethyltriphenyl-acetonitril 323.  
— carbinolcarbonsäure (E I 267).  
— carbinolcarbonsäure, Lacton vgl. 376.  
— methancarbonssäure (H 456).  
— methandicarbonssäure (H 574; E I 283).  
Dioxydinaphthyl-dicarbonssäure 402.  
— dicarbonssäurediäthylester 402.  
— ketondicarbonssäure 769.  
— methandicarbonssäure 402 (H 575).  
— sulfiddicarbonssäuredimethylester 309, 311.  
Dioxy-diphenäthylbernsteinsäure 399.  
— diphenoxyanthracendicarbonssäure 772.  
— diphenensäure 395 (H 565).  
Dioxydiphenyl-adipinsäure (E I 281).  
— adipinsäurediäthylester 398, 399 (E I 281, 282).  
— ätherdicarbonssäure 334, 342.  
— amyldicarbonssäure (H 571).  
— amylen-tricarbonssäure (H 588).  
— amylen-tricarbonssäuretriäthylester (H 589).  
— bernsteinsäure, Derivate 397 (H 567).  
— butanocarbonssäure (E I 221).  
— butandicarbonssäure (H 568; E I 281).  
— buttersäure (H 447).  
— buttersäurenitril (H 447).  
— carbonssäure 312 (H 445; E I 216).  
— cyclobutan-dicarbonssäure (H 571).  
— dicarbonssäure 395 (H 565, 566; E I 280).  
— dicarbonssäuredimethylester (E I 280).  
— dipropylätherdicarbonssäureamid 484 (E I 331).  
— dipropylätherdicarbonssäureamid (E I 331).  
— disulfiddicarbonssäure 259.  
— disulfiddicarbonssäureamid 259.
- Dioxydiphenylenbernsteinsäure-diamid (H 569 bis 570).  
— dinitril (H 570).  
Dioxydiphenyl-eisigsäure 313.  
— glutarsäure (H 568).  
— hexandicarbonssäure 399.  
— isobuttersäure (H 447).  
— malonsäurediäthylester 397.  
— methancarbonssäure 313 (E I 218).  
— methandicarbonssäure 397 (H 566, 567; E I 280).  
— methandicarbonssäure, Derivate 397 (H 566, 567; E I 281).  
— methandicarbonssäure, Dilacton (H 881).  
— methandioxalylsäure 772.  
— önanthaäure (E I 222).  
— pentandicarbonssäure (H 569).  
Dioxydiphenylpenten- s. Dioxydiphenyl-amylen-.
- Dioxydiphenyl-propancarbonsäure (H 447).  
— propandicarbonssäure (H 568).  
— seleniddicarbonssäure 259.  
— sulfidcarbonssäure 72 (E I 55).  
— sulfoncarbonssäure 72.  
— sulfoxycarbonssäure 72.  
— valeriansäure (E I 221).  
— valeriansäure, Derivate (E I 221).  
Dioxy-dithiobenzoesäure 268 (H 384).  
— durylsäure (H 433).  
— formylbenzoesäure (H 990, 998).  
— fuchsoncarbonsäure (H 1012).  
— fuchsondicarbonssäure (H 1046).  
— fuchsontricarbonsäure 774 (H 1050).  
— heptylbenzoesäure 290.  
— hexahydrobenzoesäure (H 372).  
— hexahydroisophthalsäure (H 539).  
— hexahydrophthalsäure (H 539).  
— hexahydroterephthalsäure (H 539).  
— hexylbenzoesäure 289.  
— hippursäure (H 398).  
— homophthalsäure (H 558).  
— homophthalsäureäthylester (H 558, 559).  
— homophthalsäurediäthylester (H 559).  
— homoterephthalsäureäthylester (H 559).  
— homoterephthalsäurediäthylester (H 559).  
— hydratropasäure 283 (H 428, 429; E I 209).  
Dioxyhydrocinnamoyl-ohinasäure (E I 271).  
— oxycyclohexantriolcarbonsäure (E I 271).  
Dioxy-hydrozimtsäure 277, 278, 281, 282 (H 424, 426; E I 205, 206, 207).  
— iminoximinodihydroisophthalsäure-diäthylester 770.  
— isophthalsäure 384 (H 553; E I 276).  
— isopropylbenzolcarbonsäure (H 433; E I 211).  
— isopropylbenzoldipropionsäure (H 561).  
— ketodihydrocamphylsäure (H 985).  
— lithobiliansäure vgl. 414.  
— mandelsäure (H 493).  
— mandelsäureäthylester (H 493).  
— mandelsäurenitril (H 494).  
— menthylmalonsäure, Dilacton (H 851).  
— mercaptotriphenylessigsäure (E I 267).

- Dioxy-methoxy-amyloxydiphenyläther-carbonsäure 731.
- anthrachinoncarbonsäure 767.
  - anthrachinoncarbonsäureamid 767.
  - anthrachinoncarbonsäurechlorid 767.
  - benzoessäure 332, 340 (H 465, 469, 480; E I 239).
  - benzoessäuremethylester 334 (H 466, 469, 484).
  - benzyl-naphthoesäureäthylester (E I 265).
  - dibenzylcarbonsäure 370.
  - dimethylbenzoessäure (H 495).
  - dimethylbenzoessäuremethylester (H 496).
  - dimethylformyldiphenyläthercarbonsäure 277.
  - dimethylformyldiphenylätherdicarbon-säure 387.
  - diphenylessigsäurenitril (E I 261).
  - isophthalsäurediäthylester 407.
  - methylbenzoessäure (H 494).
  - methylbenzoessäuremethylester (H 495).
  - methylbenzophenoncarbonsäure 757.
  - phenylpropionsäure (E I 253).
  - phenylsulfonzimtsäurenitril 355.
  - phtalid 718 (H 990).
  - propylbenzoessäure 351.
  - zimtsäure (E I 257).
- Dioxy-methyl-anthracen-carbonsäure 712.
- benziminothiophenyläther 275.
- Dioxy-methylbenzoessäure 272, 275, 276, 277 (H 412, 418, 419, 420, 421, 422, 423; E I 200, 201, 204, 205).
- Dioxy-methylbenzoessäure-äthylester 274, 276 (H 414, 422, 423).
- carboxyphenylester (E I 202).
  - isoamylester (H 415).
  - methylester 276 (H 414, 419, 423).
  - oxymethylcarboxyphenylester 274 (H 415; E I 203).
- Dioxy-methyl-benzolcarbonsäure s. Dioxy-methylbenzoessäure.
- benzoldicarbon-säure, Dilacton (H 860).
  - benzophenoncarbonsäure 741 (H 1009).
  - carboxyphenylessigsäure 389, 390.
  - cumaroncarbonsäure 339.
  - cyclohexylessigsäure (H 372).
  - cyclopentylisobuttersäurenitril (E I 173).
  - diphenylglutarsäure (H 566).
  - diphenylsulfoncarbonsäure 72.
- Dioxy-methylendinaphthoesäure 402 (H 575).
- Dioxy-methyl-formylbenzoessäure 726.
- formylbenzoessäure, Derivate 726, 727.
  - isophthalsäurediäthylester 388.
  - isophthalsäuredimethylester 388.
  - isopropyl-diphenylessigsäurenitril 315, 316.
  - naphthochinoncarbonsäure (E I 504).
  - naphthochinondicarbon-säure (E I 523).
  - phenylglutaconsäure (E I 279).
  - phenylglutarsäure (H 560).
  - phenylmalonsäure (H 560).
  - phenylpropylendicarbon-säure (E I 279).
  - triphenylcarbinolcarbonsäure, Lacton vgl. 375.
- Dioxy-methyl-triphenylmethancarbonsäure 323.
- zimtsäure (H 440; E I 214).
- Dioxy-naphthalin-carbonsäure 309, 310, 311 (H 442, 443, 444; E I 215, 216).
- carbon-säureäthylester 310 (H 442, 444; E I 215).
  - carbon-säuremethylester (H 444).
  - dicarbon-säure 394 (H 564; E I 279).
  - dicarbon-säurediäthylester (H 564).
  - dicarbon-säuredinitril (E I 279).
- Dioxy-naphthoesäure 309, 310, 311 (H 442, 443, 444; E I 215, 216).
- naphthoesäureäthylester 310 (H 442, 444; E I 215).
  - naphthoesäuremethylester (H 444).
  - naphthoylbenzoessäure (H 1011; E I 498).
  - naphthylbenzylcyanid (H 452).
  - naphthylcyanacetylarnstoff (H 564).
  - naphthylmalonsäureureidnitril (H 564).
  - naphthylsulfonzimtsäurenitril 355.
  - naphthylthio-salicylsäure 72 (E I 55).
  - nitrophenylpropionsäure (H 428).
  - norcholansäure vgl. 291.
  - oxoäthylbenzolcarbonsäure 726 (H 1000).
  - oxocholansäure vgl. 732.
- Dioxy-oxodimethyl-dekahydr-naphthalin-propionsäure 717.
- diphenylmethancarbonsäure (H 1009; E I 494).
  - hexahydr-naphthalinpropionsäure 732.
  - hexahydr-naphthylpropionsäure 732.
- Dioxy-oxo-diphenäthylpimelinsäure (E I 517).
- diphenylmethancarbonsäure 738, 740 (H 1007; E I 491, 492).
  - diphenyl-nonandicarbon-säure (E I 517).
  - heptylbenzoessäureoxycarboxyamylphenyl-ester 731.
  - hydrozimtsäure (H 990).
  - methylbenzolcarbonsäure (H 990, 998).
  - methyl-diphenylmethancarbonsäure 741 (H 1009).
  - methyltetrahydr-naphthalinessigsäure-lacton 577.
  - oximinodihydroisophthalsäurediäthylester 770 (E I 520).
  - oximinodihydroisophthalsäuremethylester-äthylester 770.
  - phenylessigsäure 718 (H 987, 988; E I 484).
- Dioxy-oxymethoxybenzoessäure (E I 235).
- oxycarboxymethoxybenzoylbenzoessäure (H 1042).
  - oxycinnamoxymethoxybenzoessäure (E I 235).
  - oxymethoxymethylcarboxybenzoyloxy-methylformylbenzoessäure 748.
  - parasantonsäure (H 808).
  - pentamethylenglutarsäure (E I 273).
  - phenanthrendihydriddicarbon-säure, Derivate (H 569—570).
- Dioxyphenyl-acrylsäure 293, 294, 297 (H 434, 435, 436; E I 212).
- brenztraubensäure (H 990).

- Dioxyphenyl-brenzweinsäure (H 560).  
— butancarbonsäure (H 433).  
— butandicarbonsäure (H 560).  
— buttersäure 287 (H 432; E I 210).  
— crotonsäure (H 440; E I 214).  
— cyanacrylsäure 391, 392.  
— cyanpropionsäure 389.  
Dioxyphenylen-bisthioalcoylsäure 72.  
— diessigsäure 389.  
Dioxyphenyl-essigsäure 267 (H 407, 409, 410, 412; E I 196, 197, 199).  
— essigsäureäthylester 268 (H 408).  
— essigsäureamid (H 659).  
— glutaconsäure (E I 279).  
— glykolsäure (H 493).  
— glyoxylsäure 718 (H 987, 988; E I 484).  
— hexancarbonsäure 289.  
— indencarbonsäure (E I 224).  
— isobuttersäure 288.  
Dioxyphenylisopropylphenyl-buttersäure (H 447).  
— propancarbonsäure (H 447).  
Dioxyphenyl-maleinsäure (H 561).  
— malonsäure (H 558).  
— methacrylsäure, Derivate (H 440).  
— milchsäure (H 495).  
— naphthoesäureäthylester 320.  
— propancarbonsäure 287, 288 (H 432; E I 210).  
— propandicarbonsäure (H 560).  
— propionsäure 277, 278, 282, 283 (H 424, 426, 428, 429; E I 205, 207, 209).  
— propionylglycin (E I 208).  
— propylencarbonsäure (H 440; E I 214).  
— propylendicarbonsäure (E I 279).  
— sulfonzimtsäurenitril 355.  
— tartronsäure (H 579).  
— thioalcoylsäure 72.  
— valeriansäure (H 433).  
Dioxyphthalid (H 951).  
Dioxyphthalsäure 383, 384 (H 543, 550, 551, 552; E I 275, 276).  
Dioxyphthalsäure-äthylester (H 552).  
— diäthylester 383 (H 553).  
— dimethylester 383.  
— dinitril 383 (H 551).  
— dinitril, Derivate (H 551).  
— methylesternitril (E I 275).  
Dioxy-propylbenzoesäure 288 (E I 210).  
— propylbenzolcarbonsäure 288 (E I 210).  
— pyrethronsäure 247.  
— pyromellitsäure (H 592).  
— pyromellitsäuretetraäthylester (H 592).  
— pyromellitsäuretetramethylester (H 592).  
— santonin (H 963).  
— santoninsäure (H 963).  
— stilbencarbonsäure 318.  
— styryldicyanid 393.  
— terephthaldihydroxamsäure (H 557).  
Dioxyterephthalsäure 384, 385 (H 554; E I 276, 277).  
Dioxyterephthalsäure-äthylester (H 555).  
— bishydroxylamid (H 557).  
— diäthylester 385 (H 554, 555; E I 276).  
— diäthylesterdibromid (E I 435).  
— dimethylester 385 (H 554).  
Dioxytetrahydro-naphthalincarbonsäure (E I 215).  
— naphthoesäure (E I 215).  
— terephthalsäure (H 556).  
— terephthalsäurediäthylester (H 1013).  
— terephthalsäuredimethylester (H 1013).  
Dioxytetramethyl-diphenylessigsäurenitril 316.  
— fuchsontricarbonsäure (E I 526).  
— oktahydrodinaphthylidpropionsäure (H 572, 573; s. a. H 16, 1039; 19, 184 Anm.).  
— triphenylcarbinolcarbonsäure, Lacton vgl. 376.  
Dioxythiobenzimino-äthyläther 257.  
— butyläther 257.  
— methyläther 257.  
— phenyläther 257.  
— phenyläther, Triacetylderivat 257.  
Dioxythiobenzoessäure-äthylamid 257.  
— äthylester 256.  
— butylester 257.  
— methylester 256.  
Dioxy-toluylsäure 267, 272, 275, 276, 277 (H 407, 409, 410, 412, 418, 419, 420, 421, 422, 423; E I 197, 199, 200, 201, 204, 205).  
— tolylsulfonzimtsäurenitril 355.  
Dioxytrimesinsäure-amid (H 586).  
— diäthylester (H 585).  
— diäthylesteramid (H 586).  
— triäthylester (H 585).  
Dioxytrimethyl-benzoesäure (H 433).  
— benzolcarbonsäure (H 433).  
— benzylidenmalonsäurediäthylester 394.  
— cyclopentylessigsäure (H 374).  
— fuchsontricarbonsäure (E I 525).  
Dioxytriphenyl-acetonitril 321 (E I 228).  
— carbinolcarbonsäure 375 (E I 267; s. a. E I 19, 901).  
— carbinolcarbonsäure, Lacton vgl. 375.  
— carbinolessigsäure, Lacton vgl. 375.  
— essigsäure (H 453; E I 227).  
Dioxytriphenylmethan-carbonsäure 322 (H 453, 455; E I 227, 228).  
— carbonsäureäthylester (H 455).  
— carbonsäuremethylester 322.  
— dicarbonsäure (H 574).  
— tricarbonsäure (H 589).  
Dioxy-triscarminonmethyläthercarbonsäure-methylester (H 1056).  
— truxillaäure 401 (H 570, 571).  
— truxinsäure 400.  
— xylylsäure (H 431).  
— zimtsäure 293, 294, 297, 677, 678 (H 434, 435, 436, 954, 955; E I 212, 214, 462, 463).  
— zimtsäuremethylester (E I 212).



- Diphenacetoneitril (H 762).  
 Diphenacetylmalonsäurediäthylester (H 917, 918).  
 Diphenacyl-acetessigsäureäthylester (H 890).  
 — acetessigsäureäthylesterdioxim (H 890).  
 — acetessigsäureäthylesteroxim (H 890).  
 — acetessigsäureäthylestertrioxim (H 890).  
 — äthylendicarbonssäure 644 (H 920).  
 — cyanessigsäure (H 917).  
 — cyanessigsäureäthylester (H 917).  
 — cyanessigsäuremethylester (H 917).  
 — cyanessigsäurepropylester (H 917).  
 — dicarbonssäure (H 915, 916).  
 — essigsäure (H 833).  
 — essigsäureäthylester (H 833).  
 — fumarsäure 645 (H 920).  
 — maleinsäure 644.  
 — malonsäure (H 916).  
 — malonsäure, Derivate (H 917).  
 Diphenäthylweinsäure 399.  
 Diphenanthrylätherdioxalylsäure 712.  
 Diphenoxy-anthracendicarbonssäure 401.  
 — anthrachinondicarbonssäure 773.  
 — anthrachinondicarbonssäuredichlorid 773.  
 — anthrahydrochinondicarbonssäure 772.  
 — isophthalsäure 384.  
 — terephthalsäure 385.  
 — terephthalsäuredichlorid 385.  
 Diphenyl-acetaldehydcyanhydrin (H 349).  
 — acetessigester 528 (H 762; E I 362).  
 — acetessigsäureäthylester 528 (H 762; E I 362).  
 — acetessigsäureäthylesteroxim (H 762).  
 — acetessigsäureamid (H 762; E I 362).  
 — acetessigsäuremethylester (H 762; E I 362).  
 — acetessigsäurenitril (H 762; s. a. H 24, 576).  
 — acetondicarbonssäuredimethylester (E I 422).  
 — acetonitrilsulfid 127.  
 Diphenylacetyl-acrylsäure (H 780).  
 — benzoylhuttersäureäthylester (H 842).  
 — isohuttersäureäthylester 533 (H 771).  
 — isohuttersäurementhylester (E I 367).  
 — isobuttersäuremethylester (E I 367).  
 — malonsäuredimethylester (H 885).  
 — propionsäure (H 770).  
 Diphenyläther-carbonssäure 40, 93 (H 65, 138, 157; E I 28).  
 — carbonssäureäthylester (H 74).  
 — carbonssäureamid (H 93).  
 — carbonssäuremethylester 46 (H 72).  
 — carbonssäurephenylester (H 79, 161).  
 — dicarbonssäure 44, 80, 94.  
 — dicarbonssäurediäthylester 48, 81, 96.  
 — dicarbonssäurediamid 59, 82, 101.  
 — dicarbonssäuredichlorid 55, 82, 100.  
 — dicarbonssäuredimethylester 47, 81, 96.  
 Diphenyläthoxyphenylfulgensäure (H 534).  
 Diphenyläthylon- s. Diphenylacetyl-.  
 Diphenyl-aldoerythrosecarbonssäure (E I 505).  
 — anisoylbuttersäure 716 (H 983).  
 — anisoylhuttersäuremethylester 716.  
 — anisoylbutyramid 716.  
 Diphenyl anisoylbutyronitril 716.  
 — azimethylendicarbonssäure (H 657; E I 314).  
 — azimethylendicarbonssäurediäthylester (H 658).  
 — benzalcylopentenoloncarbonssäure (H 984).  
 — benzalcylopentenolonessigsäure (H 984).  
 — benzilsäure 246 (E I 172).  
 — benzilsäureanhydrid, polymeres 246.  
 — benzophenoncarbonssäure 555.  
 Diphenylbenzoyl-äthylmalonsäuredimethylester (E I 432).  
 — benzoessäure 555.  
 — huttersäure 550, 551, 552 (E I 383, 384).  
 — butyronitril 550, 551.  
 — cyanocylopropan 553.  
 — cyanpropen 553.  
 — cyclopropancarbonsäurenitril 553.  
 — isohuttersäureäthylester 552.  
 — phenylessigsäure (H 791).  
 — propandicarbonssäuredimethylester (E I 432).  
 — propionsäure (H 787).  
 — propionsäureäthylamid (H 787).  
 — propionsäuremethyramid (H 787).  
 — valeriansäurenitril (H 788).  
 — vinylässigsäurenitril 553.  
 Diphenyl-hisoxycarbomethoxynaphthyläthan 403 (E I 283).  
 — brenztraubensäure 523.  
 — brenztraubensäureäthylester 523 (vgl. H 18, 314, 315).  
 Diphenylcarhinol- s. a. Benzhydrol-.  
 Diphenylcarbinol-carbonssäure 223, 226 (H 342, 346; E I 151).  
 — carbonssäureäthylester (H 346).  
 — carbonssäuremethylester (H 346).  
 — dicarbonssäure 372 (H 528, 529).  
 Diphenyl-carboxybenzoylpropan 552.  
 — carboxyisopropylphosphorsäure (H 350).  
 — chlorbrenztraubensäurechlorid (E I 361).  
 — cyanocylohexanon 543.  
 — cyanocylohexanoncarbonssäure 627.  
 — cyanocylohexanoncarbonssäuremethylester 627.  
 — cyanocylohexanoncarbonssäuremethylester-oxim 627.  
 — cyanocylohexanonsemicarbazon 543.  
 — cyanpentenon 542.  
 Diphenylcyclohexan-diondicarbonssäure-dimethylester (E I 444).  
 — dioxalylsäure 645.  
 — dioxalylsäuredimethylester 645, 646.  
 — dithiondicarbonssäuredinitril (H 919).  
 Diphenylcyclohexadienarbonssäureäthylester (E I 170).  
 Diphenylcyclohexanon-carbonssäureäthylester (H 977; E I 477).  
 — carbonssäureäthylesterazin (E I 478).  
 — dicarbonssäurediäthylester (E I 514).

- Diphenylcyclohexanon-carbonsäure 543.  
 — carbonsäuremethylester 543.  
 — carbonsäurenitril 543.  
 — dicarbonssäure 627.  
 — dicarbonssäure, Derivate 627.  
 Diphenyl-cyclohexanoncarbonssäureäthylester (H 782; E I 378).  
 — cyclopentandiolcarbonssäure (H 450).  
 — cyclopentanoncarbonssäure 542.  
 — cyclopentanoncarbonssäuremethylester 542.  
 — cyclopentanoncarbonssäureoxim 542.  
 — cyclopentenoloncarbonssäure (H 977).  
 — cyclopentenolonessigsäure (H 977, 978).  
 — cyclopentenonessigsäure (H 782).  
 — cyclopentenonoxalylsäure (E I 408).  
 — cyclopropanoncarbonssäureäthylester 539.  
 — cyclopropenolcarbonssäureäthylester 539.  
 — cyclopropenolcarbonssäureäthylester, Hypobromit 242.  
 — desylessigsäure (H 791).  
 — desylessigsäuremethylanid (H 791).  
 — diacetylbernsteinsäuredinitril 641.  
 — dibenzoylbernsteinsäureanhydrid 650.  
 — dibenzoylbernsteinsäuredinitril 650.  
 — dibenzoyldicyanäthan 650.  
 — dicarboxynaphthylcarbinol 377.  
 — dicyanycyclobutandithion (H 919).  
 — dicyanhexandion 641.  
 — diglykolsäure 120.  
 — diglykolsäurediäthylester 121.  
 — dioxyphenyllessigsäure (H 453; E I 227).  
 Diphenyldiselenid-dicarbonssäure 78, 111 (E I 61, 81).  
 — dicarbonssäurediäthylester (E I 62).  
 — dicarbonssäurediamid (E I 63).  
 — dicarbonssäuredichlorid (E I 63).  
 — dicarbonssäuredimethylester (E I 62).  
 — dioxalylsäure (E I 459).  
 — dioxalylsäure, Derivate (E I 459).  
 Diphenyldisulfiddiacrylsäure (E I 128).  
 Diphenyldisulfiddicarbonssäure 74, 88, 109 (H 129, 148; E I 57).  
 Diphenyldisulfiddicarbonssäure-bisbenzoylamid 76.  
 — bismethylanid 76.  
 — bispropylanid 76.  
 — diäthylester (H 132).  
 — diamid 76 (H 132).  
 — dichlorid 75 (H 132; E I 59).  
 — dimethylester (H 131; E I 59).  
 — dinitril 77.  
 Diphenyldisulfoxyddicarbonssäure vgl. 88 (E I 58).  
 Diphenylen-acetessigsäureäthylester (E I 372).  
 — benzoylpropionsäureäthylester (E I 385).  
 — brenztraubensäure (H 776).  
 — cyclopentenoloncarbonssäure (H 981).  
 — cyclopentenoloncarbonssäureäthylester (H 981; E I 490).  
 — cyclopentenoncarbonssäureäthylester (H 784).  
 — dibenzoylmuconsäurediäthylester (H 923).  
 Diphenylen-glykolsäure 231 (H 354; E I 158).  
 — milchsäure 234 (E I 164).  
 — milchsäurenitril (E I 164).  
 — oxalpropionsäurediäthylester (E I 427).  
 — weinsäurediamid (H 569—570).  
 — weinsäuredinitril (H 570).  
 Diphenylformyl-acetylbuttersäureäthylester\* E I 402).  
 — propionsäureäthylester 529.  
 Diphenyl-glykolid (H 343).  
 — glykolsäure 223 (H 342; E I 151).  
 — heptanontetracarbonssäuretetramethylester 666.  
 — hexanoncarbonssäure vgl. 711.  
 — hexenondicarbonssäurediäthylester 626 (E I 432).  
 — hexenondicarbonssäuredimethylester 626.  
 — hydracrylsäure (H 348; E I 156).  
 — hydracrylsäureäthylester 228 (H 348; E I 156).  
 — hydrindoncarbonssäure 553.  
 — ketipinsäureamidnitril (H 912).  
 — ketipinsäuredinitril 640 (vgl. H 912; E I 443).  
 — ketipinsäuredinitril, Acetat der Monoenolform (H 1036), Derivate der Dienolform (H 572).  
 — ketoconsäure (H 887).  
 — lactiminoäthyläther (H 348).  
 — lactyldiphenylmilchsäure (H 348).  
 — lävulinsäure (H 768, 769).  
 — lävulinsäuremethylester (H 768).  
 — lävulinsäurenitril (H 770).  
 — malonaldehydsäureäthylesterdiäthylacetal 524.  
 Diphenylmethoxy-benzoylbuttersäure 716 (H 983).  
 — phenylbenzoylbuttersäure (E I 483).  
 — phenylbenzoylbuttersäuremethylester (E I 483).  
 — phenylbenzoylbuttersäuremethylesteroxim (E I 483).  
 — phenylfulgensäure (H 534, 535).  
 — phenylfulgensäuredimethylester (H 535).  
 Diphenylmethylen-acetessigsäure (H 780).  
 — brenztraubensäure 538.  
 — brenztraubensäureäthylester 530.  
 — brombrenztraubensäure 539.  
 — brombrenztraubensäureäthylester 530.  
 — milchsäure (H 362).  
 — veratralbernsteinsäure (H 575).  
 — veratralbernsteinsäuredimethylester (H 575).  
 Diphenylmethylmercaptanaphthyl-essigsäure 245.  
 — essigsäuremethylester 246.  
 Diphenyl-milchsäure 227, 228 (H 347, 348; E I 155).  
 — milchsäureäthylester (H 348).  
 — milchsäureäthylesteracetat (H 348).  
 — milchsäurenitril (H 349).  
 — octadienondicarbonssäuredimethylester 628.

- Diphenyloxalpropionsäure-äthylester (E I 422).  
 — diäthylester (E I 423).  
 Diphenyloxy- s. a. Oxydiphenyl.  
 Diphenyloxy-benzoylbuttersäure, Methyläther 716 (H 983).  
 — campholsäure (E I 167).  
 — carbomethoxynaphthyllessigsäure (E I 269).  
 — carboxynaphthylcarbinol (E I 228).  
 — carboxynaphthyllessigsäure (E I 269).  
 — dimethylphenyllessigsäure (H 370).  
 — formylphenyllessigsäure (E I 481).  
 — homocampholsäure (E I 167).  
 — methylisopropylphenyllessigsäure (H 370, 371).  
 — methylphenyllessigsäure 244 (H 369, 370).  
 — methylphenylpropionsäure 245.  
 — phenyllessigsäure 243 (H 367, 368).  
 Diphenyl-pentendioncarbonsäure, Äthylester und Nitril 589.  
 — phenacetylacrylsäure (H 788).  
 — phenacylessigsäure (H 787).  
 — pivaloylpropionsäure (H 773).  
 — propanoloncarbonsäure 708.  
 Diphenylselenid-carbonsäure 111 (E I 61).  
 — carbonsäureamid (E I 63).  
 — carbonsäurechlorid (E I 62).  
 — carbonsäuremethylester (E I 62).  
 — dicarbonsäure 78, 111 (E I 61, 68, 81).  
 — dicarbonsäurediäthylester (E I 62).  
 — dicarbonsäurediamid (E I 63).  
 — dicarbonsäuredichlorid (E I 63).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 62).  
 Diphenyl-selenondicarbonsäure 111 (E I 68).  
 — selenoxydicarbonsäure 111.  
 — sulfidcarbonsäure (H 126, 185).  
 — sulfidcarbonsäureäthylester (H 131).  
 — sulfiddicarbonsäure 74, 109 (E I 57).  
 — sulfiddicarbonsäurediäthylester (E I 59).  
 — sulfiddicarbonsäuredimethylester (E I 59).  
 Diphenylsulfon-carbonsäure (H 127, 185).  
 — carbonsäureäthylester (H 131).  
 — carbonsäureamid (H 132, 186).  
 — carbonsäureanhydrid (H 132).  
 — carbonsäurechlorid (H 132, 186).  
 — carbonsäuremethylester (H 130).  
 — dicarbonsäure 109 (H 186; E I 57).  
 — dicarbonsäurediäthylester 109.  
 — dicarbonsäurediamid 109.  
 — dicarbonsäuredichlorid 109.  
 — dicarbonsäuredimethylester 109.  
 — tetracarbonsäure 353.  
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 353.  
 Diphenyl-sulfoxycarbonsäure (H 127).  
 — sulfoxyddicarbonsäure (E I 57).  
 — sulfoxyddicarbonsäurediäthylester (E I 59).  
 — sulfoxyddicarbonsäuredimethylester (E I 59).  
 — telluriddicarbonsäure 78.  
 — toluylbutadiencarbonsäure (E I 386).  
 — trisulfiddicarbonsäure (E I 58).  
 — weinsäurediäthylester 397.  
 — weinsäurediamid (H 567).  
 Diphenyl-weinsäuredinitril 397 (H 567).  
 — weinsäurenitril (vgl. H 567).  
 Diphenylglyoxylysäure (H 754).  
 Diphlorogluccincarbonsäure (H 469).  
 Diphtalylbenzoldicarbonsäure 664.  
 Diphtalylsäure 640 (H 910; E I 442).  
 Diphtalylsäure-anhydrid 640 (H 911).  
 — diäthylester (H 911; E I 442).  
 — dimethylester (H 911; E I 442).  
 Dipikrylacetessigsäureäthylester (H 766).  
 Diploal 54, 82 (H 84; E I 40, 66).  
 Diploschistessäure 349.  
 Dipropionyl-oxbyzenzoessäure (E I 174).  
 — rhein (H 1035).  
 Dipropyl-acetylacenaphthencarbonsäure (E I 369).  
 — cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester (H 901).  
 — cyclopropanoldicarbonsäure 330.  
 — salicylsäure (E I 121).  
 — succinylobernsteinsäurediäthylester (H 901).  
 Diprotocatechusäure (H 587; E I 191).  
 Dipyrrogallolcarbonsäure (H 465).  
 Diresorcin-dicarbonsäure (H 587).  
 — phthalin (H 574).  
 Diresorcylsäure 253 (E I 187).  
 Diretenchinacetessigsäureäthylester (E I 519).  
 Dirhizoninsäure 286 (H 431).  
 Disalicyl-disulfid 78.  
 — hydrazin 61 (H 100).  
 — oxynaphthalin (H 82).  
 Disalicylamid 58 (H 92; E I 45).  
 Disalicylatodiäthylendiaminkobaltsalicylat 38.  
 Disalicylsäure 44.  
 Disalicylsäure-diäthylester 48.  
 — diamid 59.  
 — dichlorid 55.  
 — dimethylester 47.  
 — oxytitansäure, Salze 35.  
 Disantonige Säure (H 573).  
 Dishydroxyisophotosantonsäure (H 561).  
 Distyryl-cyclohexanondicarbonsäuredimethylester 629.  
 — disulfiddicarbonsäure (H 305).  
 — sulfiddicarbonsäure 186 (H 305; E I 135).  
 Disulfidzimsäure (E I 134).  
 Disyringasäure (E I 247).  
 Ditetraloyl-isophthalsäure 650.  
 — terephthalsäure 650.  
 Dithioanissäure 110 (H 187; E I 81).  
 Dithiobenzoessäure 88, 109 (H 148).  
 Dithiondiphenyldicyancyclobutan (vgl. H 919).  
 Dithioprotocatechusäure 266.  
 Dithiosalicylsäure 74, 78 (H 129, 134; E I 57, 60).  
 Dithiovanillinsäure 266.  
 Ditoluyll-benzoldicarbonsäure 648, 649 (E I 445).  
 — isophthalsäure 649 (E I 445).  
 — isophthalsäuredimethylester 649.  
 — terephthalsäure 648 (E I 445).

Ditolyl-terephthalsäuredimethylester 648.  
 Ditylacetessigsäuremethylester (H 772).  
 Ditylenphthalid (E I 353).  
 Ditylyl-glykolid (H 352).  
 — glykolsäure 229 (H 352).  
 — ketipinsäuredinitril 641.  
 — mercaptobenzoycyanid 464.  
 — mercaptophenylacetoneitril 464.  
 — oxyanthrachinondicarbononsäure 773.  
 — oxycarboxynaphthylcarbinol (E I 229).  
 — oxycarboxynaphthyllessigsäure (E I 270).  
 Diureido-hydrozimsäureureid (E I 321).  
 — phenylpropionsäureureid (E I 321).  
 Divanilloylhydrizin 265.  
 Divaricatsinsäure 288 (E I 210).  
 Divaricatsinsäure-äthylester (E I 210).  
 — oxymethoxypropylcarboxyphenylester 351.  
 Divaricataure 288 (E I 210).  
 Divarinmethylläther 288 Z. 23 v. o.  
 Divarsäure 288 (E I 210).  
 Diveratralbernsteinsäure (H 588).  
 Diveratrumsäure (H 587).  
 Dodekahydrodibenzylidicarbononsäure (H 239).  
 Dulcit-anisat (E I 74).  
 — dianisat (E I 74).  
 — disalicylat (E I 39).

## E.

Eisensalicylat 36 (E I 26, 27).  
 Emodinsäure 766 (E I 517).  
 Emodinsäure, Derivate 767 (E I 517).  
 Epiborneolcarbononsäure (E I 17).  
 Epicamphercarbononsäure 441 (E I 306).  
 Epicamphercarbononsäure-, Derivate 441.  
 Epicarin 321.  
 Erythrin (H 416, 430; E I 202).  
 Erythrinsäure (H 416; E I 202, 204).  
 Erythrit, Tetragallussäureester und Tetra-  
 kistriaacetyl-gallussäureester (E I 245).  
 Erythritäther-dibromorsellinsäure (H 418).  
 — orsellinsäure (H 414).  
 Erythrooxyanthrachinoncarbononsäure (H 1010).  
 Essigsäure- s. a. Acet-, Aceto-, Acetyl-.  
 Essigsäure-acenaphthoylebenzoesäureanhydrid  
 549.  
 — acetophenoncarbononsäureanhydrid (H 692).  
 — acetoxymethylhemimellitsäureanhydrid  
 (H 583).  
 — acetoxymethyltriphenyllessigsäureanhydrid  
 (H 369).  
 — acetoxytriphenyllessigsäureanhydrid  
 (H 368).  
 — acetylbrenzchinovasäureanhydrid 198.  
 — acetylcochenillesäureanhydrid (H 583).  
 — acetyloleanolsäureanhydrid 202.  
 — acetylsäureanhydrid 204.  
 — anthrachinoncarbononsäureanhydrid 582.  
 — benzophenoncarbononsäureanhydrid (H 749).  
 — benzoylacrylsäureanhydrid 501.  
 — benzoylbenzoesäureanhydrid (H 749).  
 — brombenzoylbenzoesäureanhydrid 519,  
 520.

Essigsäure-campherylessigsäureanhydrid  
 (E I 309).  
 — dibromoxytriphenyllessigsäureanhydrid  
 (H 369).  
 — dimethylbenzophenoncarbononsäureanhydrid  
 (H 768).  
 — dimethylbenzoylbenzoesäurean-  
 hydrid (H 768).  
 — methylantrachinoncarbononsäureanhydrid  
 588.  
 — methylbenzophenoncarbononsäureanhydrid  
 (H 759).  
 — naphthoylebenzoesäureanhydrid 546.  
 — nitromethylbenzophenoncarbononsäure-  
 anhydrid (H 760).  
 — nitromethylbenzoylbenzoesäureanhydrid  
 (H 760).  
 — oxodimethylphenylvaleriansäureanhydrid  
 496.  
 — siarensinsäureanhydrid 305.  
 — tetrachlorbenzoylbenzoesäureanhydrid vgl.  
 519.  
 — tetrahydronaphthoylebenzoesäureanhydrid  
 543.  
 — tolylbenzoesäureanhydrid (H 759).  
 Eugenol-carboxybenzyläther (H 239).  
 — cyanbenzyläther (H 240).  
 — mandelsäure (H 201).  
 — methoxycinnamat 181.  
 — salicylat (H 82).  
 Eugenoxyzimsäure (H 304).  
 Eugetinsäure (H 441; E I 215).  
 Eugetinsäuremethylester (E I 215).  
 Eulan RHF 133.  
 Everninsäure 273 (H 413; E I 201).  
 Everninsäure-äthylester 274 (H 414;  
 E I 202).  
 — methylester 273 (H 414; E I 202).  
 Evernsäure 274 (H 416; E I 203).

## F.

Farnesol, Anthrachinoncarbononsäureester 584.  
 Fenchononsäure (H 625; E I 298).  
 Fenchocamphorolcarbononsäure (H 33).  
 — carbononsäure (H 34, 35).  
 — carbononsäurenitril 20.  
 Fenchol-carbononsäure (H 34).  
 — carbononsäurenitril 20.  
 Fencholsäure, Oxycarbononsäure  $C_{10}H_{18}O_3$  aus —  
 (H 26).  
 Ferulasäure 294 (H 436; E I 212).  
 Ferulasäure-amid 297.  
 — methylester (E I 213).  
 Feruloyl-acetessigester (E I 503).  
 — ferulasäure (E I 213).  
 — oxybenzoesäure (E I 213).  
 Flavogallol (E I 237).  
 Flavogallol-anhydrosulfat (E I 238).  
 — amid (E I 238).  
 Flavogallon (E I 238).  
 Flavogallon, Acetylderivat (E I 238).

- Flavogallonsäure (E I 238).  
 Flavogallonsäureäthylester (E I 238).  
 Fluor-äthylbenzophenoncarbonsäure 530.  
 — äthylbenzoylbenzoesäure 530.  
 — anissäure 102 (H 175).  
 — anthrachinoncarbonsäure 582, 584.  
 — benzophenoncarbonsäure 518.  
 — benzophenoncarbonsäure, Ester 518.  
 — benzophenondicarbonsäure 618.  
 — benzoylbenzoesäure 518.  
 — dimethylbenzophenoncarbonsäure 531, 532.  
 — dimethylbenzoylbenzoesäure 531, 532.  
 Fluorencarboylbenzoesäure (H 788; E I 384).  
 Fluorencarboylbenzoesäure-äthylester 553 (E I 384).  
 — hydrazid (E I 385).  
 — methylester (H 788).  
 Fluorenon-carbonsäure 534, 535 (H 773, 774; E I 370).  
 — carbonsäure, Derivate 535 (H 774, 775; E I 370).  
 — carboylbenzoesäure (H 842).  
 — carboylbenzoesäuremethylester (H 842).  
 — cyanhydrin 232.  
 — dicarbonsäure (H 887; E I 427).  
 — dicarbonsäure, Derivate (H 888).  
 Fluorenoxalester 537 (H 776; E I 370).  
 Fluorenoxalsäure (H 776).  
 Fluorenoxalsäure-äthylester 537 (H 776; E I 370).  
 — äthylester, Benzoat und Nitrobenzoat der Enolform (H 366).  
 — äthylesteroxim (H 776).  
 — benzylidenhydrazid 537.  
 — hydrazid 537.  
 — isopropylidenhydrazid 537.  
 — methylester 536.  
 — methylestereolmethylester 241.  
 — methylestereolnitrobenzoat 241.  
 — methylesteroxim 537.  
 Fluorenoxyessigsäure 234 (E I 164).  
 Fluorenyl-glykolsäure 234 (E I 164);  
   s. a. Diphenylenmilchsäure.  
 — glykolsäureäthylester 234.  
 — glykolsäuremethylester 234.  
 — glyoxylsäure (H 776).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 776; E I 370).  
 Fluorenylidenglykolsäure (H 366).  
 Fluorenyloxalessigsäureäthylester (E I 427).  
 Fluormethoxybenzoesäure 61, 102 (H 175).  
 Fluormethylbenzophenon-carbonsäure 524, 525.  
 — carbonsäureäthylester 524, 526.  
 — carbonsäuremethylester 524, 526.  
 Fluor-methylbenzoylbenzoesäure 524, 525.  
 — oxybenzoesäure 61.  
 — salicylsäure 61.  
 Formaminophenylacrylsäure-amid (E I 321).  
 — nitril (E I 322).  
 Formaurindicarbonsäure (H 1032).  
 Formyl- s. a. Oxymethylen-.  
 Formylanthracen-carbonsäure (E I 377).  
 Formyl-benzoesäure 464, 465 (H 666, 671; E I 316, 317).  
 — benzoldicarbonsäure 606.  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 400).  
 — benzoylameisensäure (H 814).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 400).  
 — benzylcyanid 479 (H 689; E I 329).  
 — cyanacetophenon 568.  
 — homophthalsäureäthylester (H 863).  
 — homophthalsäuredimethylester (H 863).  
 — hydrozimsäureäthylester 486 (E I 333).  
 — hydrozimsäureäthylestersemicarbazon 486.  
 — iminophenylisobuttersäurenitril (E I 333).  
 — iminophenylpropionsäureamid (E I 321).  
 — iminophenylpropionsäurenitril (E I 322).  
 — isophthalsäure (H 859).  
 — naphthalincarbonsäure 513, 514 (H 746; E I 351).  
 — naphthoesäure 513, 514 (H 746; E I 351).  
 — naphthoesäureoxim 513.  
 — oxycamphancarbonsäure 21.  
 — oxydiphenylbutencarbonsäure 236.  
 — oxydiphenylbutencarbonsäuremethylester 236, 237.  
 — phenylacrylsäure (H 728).  
 — phenylessiger 478 (H 687; E I 328).  
 — phenylglyoxylsäure (H 814).  
 — protocatechusäure (H 998).  
 Formylsalicylsäure 675 (H 952, 953; E I 460).  
 Formylsalicylsäure-äthylester 676 (E I 460).  
 — methylester 675, 676.  
 — oxim (H 953, 954).  
 Formyl-terephthalsäure 606.  
 — terephthalsäureoxim 606.  
 — thymotinsäure (H 961).  
 — vanillinsäure (H 998).  
 — vanillinsäuremethylester (H 999).  
 — veratrumsäure 722 (H 990, 999).  
 — veratrumsäuremethylester 722 (H 999).  
 — zimtsäure (H 728).
- G.
- $\gamma$ -Säure (aus Reiskleie) 722.  
 Gallacetol (H 486).  
 Gallamid 346 (H 487; E I 250).  
 Gallate 337 (H 477; E I 237).  
 Gallo-carbonsäure (H 578; E I 285).  
 Galloflavin 339 (H 478; E I 238).  
 Galloflavintetramethyläther (H 478; E I 238).  
 Gallonitril (E I 250).  
 Galloyl (Bezeichnung) (H 3).  
 Galloyl-ameisensäure (E I 501).  
 — aminoessigsäure (E I 250).  
 — gallussäure 344 (H 486; E I 247).  
 — glucose vgl. 344.  
 — glycin (E I 250).  
 — glykolsäure 344.  
 — glykolsäureamid 344.  
 — leucin (E I 250).  
 — oxybenzoesäure (H 486; E I 246).  
 Gallusaldehyd-cyanhydrin 381.  
 — cyanhydrin, Tetraacetat 381.

- Gallussäure 335 (H 470; E I 236).  
 Gallussäure, Arseniat 342.  
 Gallussäure, Salze 337 (H 477; E I 237).  
 Gallussäure-acetonylester (H 496).  
 — äthylester 343 (H 484; E I 243).  
 — äthylester, Arsensäureester (E I 244).  
 — äthylestercarbonsäureäthylester (H 485).  
 — äthylestertriscarbonensäuremethylester (H 485).  
 — amid 346 (H 487; E I 250).  
 — amyloester (H 486).  
 — biscarbonensäuremethylester (H 482; E I 241).  
 — butylester 344.  
 — carbonensäuremethylester 341 (H 241).  
 — carboxyphenyläther 342.  
 — carboxyphenylester (H 486; E I 246).  
 — chloridtriscarbonensäuremethylester (H 487; E I 249).  
 — dioxy-carbomethoxyphenylester (E I 247).  
 — dioxy-carboxyphenylester 344 (H 486; E I 247).  
 — essigsäure 342.  
 — essigsäuredimethylester 343.  
 — hydrazid (H 488).  
 — isoamyloester (H 486).  
 — isopropylester 343.  
 — methylester 342 (H 483; E I 242).  
 — methylester, Arseniat 343.  
 — nitril (E I 250).  
 — propylester 343.  
 — triscarbonensäureäthylester (H 483).  
 — triscarbonensäuremethylester (H 482).  
 — wismutoxyjodid (H 477; E I 237).  
 Gaultheriöl 44 (H 70; E I 31).  
 Gentiobiosidomandelsäure vgl. 120.  
 Gentiobiosidomandelsäurenitril vgl. 114, 117.  
 Gentiol 203.  
 Gentisinsäure 257 (H 384; E I 180).  
 Gentisinsäure-äthylester (H 387; E I 183).  
 — biscarbonensäuremethylester (H 386).  
 — carbonensäuremethylester (H 386).  
 — chloridbiscarbonensäuremethylester (H 387).  
 — methylester (H 386; E I 182).  
 — nitrobenzylester (E I 183).  
 Geranyloxymethylcyclopentenoncarbonsäure-äthylester 671.  
 Ginkgolsäure 195.  
 Githagenin 696.  
 Githagonolsäure 364.  
 Githagosäure 698.  
 Githagosäuredimethylester 698.  
 Glucogallin vgl. 344.  
 Glucoprulaurasin vgl. 124.  
 Glucosidogallussäure vgl. 341.  
 Glucosyringäsäure vgl. 341.  
 Glycerin, Trigallussäureester und dessen Derivate (E I 245).  
 Glycerin-acetatdisalicylat 54.  
 — benzoatdisalicylat (H 83).  
 — capronatdisalicylat 54.  
 — chlorhydrindisalicylat 53.  
 — chloroxybenzoat 103.  
 — dibenzoatsalicylat (H 83).  
 — dicapronatsalicylat 53.  
 Glycerin-dichlorhydrinsalicylat 49 (H 76).  
 — diisovalerianatsalicylat 53.  
 — dihydrohydrinsalicylat 49.  
 — dilauratsalicylat 53.  
 — dimyristatsalicylat 54.  
 — distearatsalicylat (H 82).  
 — isovalerianatdisalicylat 54.  
 — lauratdisalicylat 54.  
 — mandelat 122.  
 — myristatdisalicylat 54.  
 — salicylat 53 (H 82).  
 — stearatdisalicylat 54.  
 — stearatsalicylat 54.  
 — trianisat (H 161).  
 — trigallat 344 (E I 245).  
 — trikresotinat (H 230).  
 — trisalicylat 54 (H 83).  
 Glycinsilbersalicylat 33.  
 Glycyl-salicylsäure 44.  
 — salicylsäuremethylester 47.  
 Glycyrrhetinsäure 698, 699.  
 Glycyrrhetinsäure-äthylester 700.  
 — butylester 700.  
 — methylester 700.  
 — propylester 700.  
 Glyoxylsäuredimethon 636.  
 Gossypetonsäure (E I 515).  
 Guätholsalicylat (H 81).  
 Guagenin 198.  
 Guajacol-äthoxybenzoat (H 161).  
 — anisat (H 161).  
 — carbonensäure 249 (H 376; E I 174).  
 — kresotinat (H 223, 229, 236).  
 — oxybenzoat (H 161).  
 — protocatechuat (H 397).  
 — salicylat (H 81).  
 Guajacsapogenin 198.  
 Guanylmecaptozimtsäure (H 305; E I 134).  
 Gypsogenin 696.  
 Gypsogenin-acetat 698.  
 — methylester 698.  
 — oxim 698.  
 Gypsogeninsäure 364.  
 Gypsogeninsäuredimethylester 364.  
 Gypsogeninsemicarbazon 698.  
 Gypsophilasapogenin 696.  
 Gyrophorin 274.  
 Gyrophorsäure 274 (H 417; E I 204).  
 Gyrophorsäure-methyläther 274.  
 — tetramethyläthermethylester 275.

## H.

- Hämatomminsäure 726.  
 Hämatommsäure 726.  
 Hämatommsäure-äthylester 727.  
 — isoamyloester 727.  
 — methylester 726.  
 — propylester 727.  
 Hämatoxylinensäure (H 1048).  
 Hagemannacher Ester (H 634; E I 300).  
 Halbtruxinonsäure 545.

- Halbruxinonsäure-methylester 545.  
 — oxim 545.  
 Hederagenin 305.  
 Hederagenin-acetat 307.  
 — äthylester 309.  
 — amid 309.  
 — amid, Sulfit 309.  
 — bisbrombenzoat 307.  
 — chlorid, Sulfit 309.  
 — diacetat 307.  
 — dibenzoat 307.  
 — methylester, Sulfit 309.  
 — methylester 307.  
 — methylester, Sulfit 308.  
 Hederagenolsäure 365.  
 Hederagenonsäure 695.  
 Hederagonsäure 695.  
 Hederagonsäure-äthylester 695.  
 — methylester 695.  
 — methylesterbrombenzoat 695.  
 — methylesteroxim 695.  
 — semicarbazon 695.  
 Hederagsäure 365.  
 Hederagsäure-dimethylester 365.  
 — dimethylesterbrombenzoat 365.  
 — methylester 365.  
 Hederidin 305.  
 Hedraganlacton 513 Anm.  
 Hedragenondisäure-dimethylester 614.  
 — methylester 614.  
 — methylesteroxim 614.  
 Hedragon 513.  
 Hedragonsäure 513.  
 Hedragonsäure-methylester 513.  
 — methylesteroxim 513.  
 Helianthrondicarbonsäure 651.  
 Hemipin-äthylestersäure (H 547; E I 274, 275).  
 — amidsäure (H 548).  
 — amidsäureäthylester (H 548).  
 — amidsäuremethylester (H 548).  
 — hydrazid (H 549).  
 — methylestersäure (H 545).  
 — propylestersäure (H 547).  
 Hemipinsäure 382, 383 (H 543, 552; E I 274, 276).  
 Hemipinsäure-äthylester (H 547; E I 274, 275).  
 — äthylesteramid (H 548).  
 — amid (H 548).  
 — diäthylester (H 547; E I 275).  
 — dihydrázid (H 549).  
 — dimethylester (H 546).  
 — dipropylester (H 548).  
 — iminoäthyläther (H 548).  
 — methylester (H 545).  
 — methylesteräthylester (E I 275).  
 — methylesteramid (H 548).  
 — nitril 382 (H 548).  
 — propylester (H 547).  
 Heptaacetyldesoxycarminsäure 776.  
 Heptachlorbenzophenoncarbonsäure (E I 358).  
 Heptadecylcyclohexanolcarbonsäuremethylester 16.  
 Heptamethoxy-diphensäure (H 595).  
 — diphensäuredimethylester (H 596; E I 290).  
 Heptantetracarbonsäure 687.  
 Heptaoxyfuchsondicarbonsäure (H 1054).  
 Heptylresorcinolcarbonsäure 290.  
 Hesperetinsäure 294 (H 437).  
 Hesperetinsäuremethylester (H 438).  
 Hexaacetyl-carminsäure 779.  
 — decarboxydidibromcarminsäure 779.  
 Hexabenzoyl-carminsäure 780.  
 — decarboxydidibromcarminsäure 779.  
 Hexabrom-acetoxoyotetrahydronaphthalin vgl. 215.  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 359).  
 Hexachlor-acetophenoncarbonsäure (H 693).  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 358).  
 — carboxybenzoylcyclohexenolon 737.  
 — cyclohexenoncarbonsäure (H 629, 630).  
 — cylopentenolcarbonsäure (H 27, 28).  
 — cyclopentenolcarbonsäure, Derivate (H 28, 29).  
 — ketotetrahydrobenzoesäure (H 629, 630).  
 Hexagalloylmannit (E I 245).  
 Hexahydro-benzoesäurebenzoylacrylsäure-anhydrid 501.  
 — benzoylessigsäureäthylester (H 612).  
 — benzoylessigsäuremethylester (H 612).  
 — benzoylvaleriansäure (E I 299).  
 — benzoylvaleriansäure, Derivate (E I 300).  
 — kawasäure 193.  
 — mandelsäure 5, 6, 7 (E I 5).  
 — mandelsäure, Derivate 5, 6, 7 (E I 6).  
 — salicylsäure 4 (H 5; E I 4).  
 Hexakis-triacetylgalloylmannit (E I 245).  
 — tribenzoylgalloylmannit (E I 245).  
 Hexamethoxy-acetoxyltriphenylmethancarbonsäure 418.  
 — benzilsäure (H 590).  
 — dinaphthylidicarbonsäuredimethylester (E I 290).  
 — diphensäure (H 593).  
 — diphenylessigsäurenitril (E I 288).  
 — triphenylcarbinolcarbonsäure 417.  
 — triphenylmethancarbonsäure 416.  
 Hexamethylencyclopropanoldicarbonsäure 331.  
 Hexaoxy-aurintricarbonsäure (H 1055).  
 — dinaphthylidicarbonsäure (E I 290).  
 — dinaphthylidicarbonsäurediäthylester (E I 290).  
 — diphenylmethandicarbonsäure (H 594).  
 — fuchsondicarbonsäure (H 1053).  
 — fuchsontricarbonsäure (H 1055).  
 — methyldiphenylmethancarbonsäure (H 587).  
 Hexaphenylacetylisobuttersäureäthylester 555 (H 792).  
 Hexyl-cyclohexanoltricarbonsäureessigsäuretetraäthylester (H 1052).  
 — resorcinolcarbonsäure 289.  
 Hippuryl-salicylsäure 44.  
 — salicylsäurephenylester 51.  
 Hirtellsäure 748.  
 Homoferulasäure (H 440).  
 Homogallussäure (H 492).  
 Homogentisinsäure 267 (H 407; E I 197).  
 Homogentisinsäure-äthylester 268 (H 408).  
 — dimethyläther 268 (H 408).

Homoisovanillinsäure 268.  
 Homokaffeesäure (H 440).  
 Homopinocampfer-aldehydsäure 434.  
 — aldehydsäuresemicarbazon 434.  
 Homoprotocatechonsäure (H 409).  
 Homosalicylsäure s. Kresotinsäure, Methylsalicylsäure.  
 Homovanillinsäure (H 409; E I 197).  
 Homovanillinsäureäthylester (E I 198).  
 Homoveratroyl-ameisensäure 723 (H 999; E I 486).  
 — chlorid 269 (H 409).  
 Homoveratrumssäure 267, 268 (H 409; E I 197).  
 Homoveratrumssäure-äthylester (E I 198).  
 — amid (E I 198).  
 — nitril 269 (E I 198).  
 Hydrangeasäure 318.  
 Hydratocantharsäure, Acetylderivat (H 463; E I 231); Dimethylester des Acetylderivats (H 463).  
 Hydrindanolcarbonsäure 18.  
 Hydrindanoncarbonsäureäthylester 439.  
 Hydrindon-carbonsäure 502 (E I 345).  
 — carbonsäureäthylester 502 (E I 345).  
 — carbonsäuresemicarbazon 502.  
 — cyanhydrin 190.  
 — essigsäure 505.  
 — essigsäure, Derivate 505.  
 — oxalsäure 575 (H 825; E I 398).  
 — oxalsäureäthylester 575 (E I 398).  
 — oxalsäureäthylesteroxim 575.  
 — oxalsäureäthylestersemicarbazon 575.  
 — oxalsäuremethylester (H 825).  
 — oxalysäure 575 (H 825; E I 398).  
 — propionsäure 507.  
 — propionsäureoxim 507.  
 — propionsäuresemicarbazon 507.  
 Hydrindonylgyoxylysäure (H 825; E I 398).  
 Hydrindoylbenzoesäure 541.  
 Hydro- s. a. Dihydro-, Tetrahydro- usw.  
 Hydroalantolsäurecarbonsäure (H 497).  
 Hydroalantsäurecarbonsäure (H 497).  
 Hydrobenzamid-tricarbonsäure (H 668, 672).  
 — tricarbonsäuretrimethylester (E I 318).  
 Hydrobenzoidicarbonsäure (H 567).  
 Hydrochinon-carbonsäure 257 (H 384; E I 180).  
 — carbonsäure, Derivate s. bei Gentisinsäure.  
 Hydrochinondicarbonsäure 383, 385 (H 551, 554; E I 275, 276).  
 Hydrochinondicarbonsäure- s. a. Dioxyphtalsäure-, Dioxyterephtalsäure-.  
 Hydrochinon-dikresotinat (H 229).  
 — disalicylat (H 82; E I 39).  
 — salicylat (H 82).  
 — tetracarbonsäure (H 592).  
 Hydrocinnamoyl-hexahydromandelsäuremethylester 6.  
 — mandelsäureäthylester 116, 121.  
 — mandelsäuremethylester 116, 121.  
 Hydrocinnamyl- s. a. Phenylpropyl-.  
 Hydrocinnamyl-acetessigsäure 495.  
 — acetessigsäureäthylester 495 (E I 341).

Hydrocinnamylacetessigsäuremethylester 494.  
 Hydrocornicularsäure (H 768).  
 Hydrocumarsäure 143 (H 241, 244; E I 105, 106).  
 Hydrocumarsäure- s. a. Melilotsäure-.  
 Hydrocumarsäure-äthylester 143 (H 242, 246; E I 106).  
 — amid 143, 146 (H 242, 246; E I 107).  
 — hydrazid (H 242).  
 — isomylester (H 246).  
 — nitril 144.  
 Hydro-cyanrosolsäure (H 534).  
 — diphtalylactonsäure vgl. 372.  
 — ferulasäure 279 (H 424; E I 205).  
 — ferulasäureäthylester 279.  
 — ginkgolsäure 24, 173 (vgl. H 41; E I 19).  
 — homoferulasäure (H 432).  
 — isoferulasäure (H 424).  
 — kaffeesäure 278 (H 424; E I 205).  
 — naphthochinondicarbonsäureäthylester (H 564).  
 — phthalconcarbonsäure (H 456).  
 — pyrin (H 68; E I 29).  
 — santonsäure (H 948; s. a. H 18, 24 Anm.).  
 — santonsäureamid (H 949).  
 — santonsäuremethylester (H 948).  
 — shikimisäure (H 457).  
 — umbellsäure 277 (H 424).  
 Hydroxylamino-campherylglykolsäure (H 799).  
 — mandelsäureamid, Anhydrid (H 211 Anm.); salzsaures Salz (H 212 Anm.).  
 — mandelsäurenitril, Verbindung mit Dihydroxylaminomandelsäurenitril (H 211 Anm.).  
 — phenylacrylsäurenitril (H 690).  
 Hydroxylaminsalicylat 32.  
 Hydrozimsäurebenzoylacrylsäureanhydrid 502.  
 Hyodehydredesoxycholsäure vgl. 574.  
 Hydodesoxycholsäure vgl. 292.  
 Hyposantoninsäure (H 323; s. a. H 17, 346 Anm.).  
 Hyposantoninsäure (H 724).

## I.

Imino-äthoxyphenylpropionsäurenitril (E I 462).  
 — äthylencyclopentanondicarbonsäureäthylester (H 901).  
 — aminomethylmercaptozimtsäure (H 305).  
 — benzoylbuttersäurenitril (H 818).  
 — benzoylcyanpropionsäureäthylester (H 903).  
 — benzoylguanylpropionsäureäthylester (H 904).  
 — benzoylhydrozimtsäurenitril (H 831).  
 — benzylätherbenzilsäure (H 344).  
 — benzyloxalessigsäurenitril 636.  
 — benzyloxydiphenylessigsäure (H 344).  
 — campherylessigsäure (H 796).



- Imino-campherylessigsäureamid** (H 800).  
 — carbäthoxycyclobutylcyanpropionsäure-  
 äthylester (E I 448).  
 — carboxycyclobutylcyanpropionsäureäthyl-  
 ester (E I 448).  
 — carboxyphenyllessigsäure (H 858).  
 — carboxyphenyllessigsäureamid (H 859).  
 — chlorphenylpropionsäurenitril (E I 323,  
 324).  
 — cinnamoylbutyronitril 576.  
 — cinnamoylphenylpropionitril 589.  
**Imino-cyan-äthyl-naphthochinon** 615.  
 — cyclohexan 421.  
 — cyclopentan (H 599).  
 — cyclopentancarbonsäureäthylester (H 846).  
 — dibenzocycloheptadien (E I 372).  
 — hydrinden (H 730; E I 345, 246).  
 — hydrozimtsäureäthylester 607 (H 862).  
 — hydrozimtsäuremethylester (H 861).  
 — methylbenzoylacetone (H 873).  
 — methylbenzoylessigsäureäthylester  
 (H 903).  
**Imino-cyclobutylcyanpropionsäureäthylester**  
 (E I 411).  
 — cyclohexancarbonsäureäthylester (H 602).  
**Iminocyclopentan-carbonsäureäthylester**  
 (H 599).  
 — carbonsäurenitril (H 599).  
 — dicarbonsäureäthylesternitril (H 846).  
 — dicarbonsäurediäthylester (E I 411).  
**Iminodibenzocycloheptadien-carbonsäure**  
 (E I 371).  
 — carbonsäurenitril (E I 372).  
**Imino-dibromhydrocinnamoylbutyronitril** 572.  
 — dibromoxyphenylpropionsäureamid  
 (H 955).  
 — dimethyläthylpropylcyan-cyclohexen-  
 carbonsäure (H 856).  
 — dimethylamylhexylcyan-cyclohexencarbon-  
 säure (H 856).  
 — dimethylcyclohexanoldicarbonsäure-  
 diäthylester (H 1015).  
 — diphenylacetylbutylencarbonsäure (H 838).  
 — diphenylbuttersäurenitril 528 (H 762).  
 — diphenylpropionsäurenitril (H 755).  
 — diphenyltricyanpropan (H 932).  
 — ditolylbuttersäurenitril (H 771, 772).  
 — fluorencarbonsäureamid (H 775).  
 — hydrindencarbonsäure (H 729).  
 — hydrindencarbonsäureäthylester (H 729;  
 E I 345).  
 — hydrindencarbonsäureamid (H 729).  
 — hydrindencarbonsäurenitril (H 730;  
 E I 345, 346).  
 — hydrozimtsäureäthylester (E I 320).  
 — hydrozimtsäureamid (H 679, 684).  
 — methoxyphenylpropionitril 677 (E I 462).  
 — methylbenzoesäure 464 (H 668; E I 316).  
 — methylbenzoylessigsäureäthylester 568.  
 — methylbenzyloxallessigsäurenitril 637.  
**Iminomethylbicyclopentan-tricarbonsäure-**  
**diäthylester** 655.  
 — dimethylester 655.  
 — triäthylester 655.  
 — trimethylester 655.  
**Iminomethyl-cyan-cyclohexan** 423.  
 — cyclohexancarbonsäureäthylester (H 609).  
 — cyclohexanoldicarbonsäurediäthylester  
 (H 1014).  
 — phenoxyacetylhydrozimtsäurenitril 735.  
 — phenylcyclohexanoldicarbonsäurediäthyl-  
 ester (H 1026).  
 — phenylpropionsäurenitril (H 701).  
**Imino-naphthochinonylpropionsäurenitril** 615.  
 — oximinophenylpropandicarbonsäure-  
 äthylesteramidoxim (H 904).  
 — phenoxyacetylhydrozimtsäurenitril 734.  
**Iminophenyl-acetylamylencarbonsäure**  
 (H 827).  
 — benzoylpropionsäurenitril (H 831).  
 — buttersäurenitril (H 699).  
 — chloracetylpropionitril 571.  
 — chlorphenylbuttersäurenitril (H 762).  
 — chlorphenylpropionsäurenitril (H 755).  
 — cyanbuttersäure (H 866).  
 — cyanbuttersäureäthylester (H 865, 867).  
 — cyanbuttersäuremethylester (H 866).  
 — cyancapronsäureäthylester (H 871).  
 — cyanpropionsäureäthylester 607 (H 862).  
 — cyanpropionsäuremethylester (H 861).  
 — cyanvaleriansäureäthylester (H 869).  
 — essigsäure (H 655; E I 313).  
 — essigsäureamid (E I 314).  
 — propionitril 469 (H 681; E I 322).  
 — propionsäureäthylester (E I 320).  
 — propionsäureamid (H 679, 684).  
 — propionsäurenitril 469 (H 681; E I 322).  
 — tolylpropionsäurenitril 529 (H 765).  
 — valeronitril 488.  
**Imino-selenophthalan** (H 220).  
 — tetrahydrobenzoesäure 434.  
 — tetrahydrobenzoesäureäthylester 434.  
 — thiophthalan (H 219).  
 — tolylchloracetylpropionitril 572.  
 — tolylcyanbuttersäureäthylester (H 870).  
 — tolylcyanpropionsäureäthylester (H 868).  
 — tolylisobuttersäurenitril (H 713).  
 — tolylpropionsäureamid (E I 334).  
 — tolylpropionsäurenitril 487 (H 704;  
 E I 334).  
 — trimethyläthylcyan-cyclohexencarbonsäure  
 (H 855).  
**Indandion- s. a. Diketohydrinden-.**  
**Indandion-bisacetopenondicarbonsäure**  
 (E I 454).  
 — dicarbonsäureäthylesternitril (E I 441).  
 — dicarbonsäurediäthylester vgl. 638.  
**Indandionylidenpropio-phenoncarbonsäure** 629.  
**Indencarbonsäure-oxalylsäure** 614.  
 — oxalylsäureäthylester 614.  
 — oxalylsäurediäthylester 615.  
**Indenessigsäure-glykolsäuredimethylester**  
 (H 525).  
 — oxalsäure (H 876).  
 — oxalylsäure (H 876).  
 — oxalylsäuremethylester (H 877).  
**Indenoxalsäure** 510 (H 742).  
**Indenoxalsäure-äthylester** 510 (H 742).  
 — äthylester, Nitrobenzoat der Enolform  
 (H 338).

Indenoxalsäure-äthylesterhydrazon,  
 Hydrat 511.  
 — äthylesteroxim 511.  
 — hydrazidhydrazon, Hydrat 511.  
 — methylester (H 742).  
 Indenoxalylsäure 510 (H 742).  
 Indenyl-glykolsäureäthylester (H 326).  
 — glyoxylsäure 510 (H 742).  
 Indenylidenglykolsäure (vgl. H 338).  
 Inosit-hexaanisat (E I 74).  
 — methylätherpentaanisat (E I 74).  
 — pentaanisat (E I 74).  
 Iregon-dicarbonssäure (H 872).  
 — tricarbonssäure (H 929).  
 Iridinsäure 348 (H 492).  
 Iridinsäure-äthylester (H 493).  
 — amid 348.  
 — methylester (H 493).  
 Irogenon-dicarbonssäure (H 872).  
 — tricarbonssäure (H 929).  
 Isalantolsäure und Derivate 172 (H 288).  
 Isoamygdalin vgl. 124.  
 Isoamyläther-cumarinsäure (E I 125).  
 — cumarinsäureamid (E I 127).  
 — cumarsäure (E I 123).  
 — cumarsäureamid (E I 124).  
 — salicylsäurementhylester (E I 37).  
 — salicylsäuremethylester (H 72; E I 33).  
 Isoamyl-benzoylisobernsteinsäure (H 873).  
 — benzoylpropionsäure (H 723).  
 — iminobenzylidenpropionsäure 499.  
 — iminomethylbenzylidenpropionsäure 504.  
 — kohlen säureacetylsalicylsäureanhydrid  
 (E I 40).  
 Isoamyloxy-benzoesäure (E I 64, 70).  
 — benzoesäurementhylester (E I 37, 65,  
 72).  
 — benzoesäuremethylester (H 72; E I 33,  
 65, 71).  
 — benzoylchlorid (E I 77).  
 — benzylisobernsteinsäure (H 519).  
 — cyclohexenyllessigsäure 17.  
 — cyclohexenyllessigsäureäthylester 17.  
 Isoamyl-phenacylessigsäure (H 723).  
 — phenacylmalonsäure (H 873).  
 — salicylat 49 (H 76; E I 36).  
 Isobenzoylacrylsäuredibromid 483.  
 Isobiliansäure vgl. 661.  
 Isoborneol-carbonsäure 20, 21.  
 — carbonssäureacetat 21.  
 — essigsäure 22.  
 — essigsäureäthylester 22.  
 — essigsäurebornylester 23.  
 — essigsäurementhylester 22.  
 Isobutyl-äthercumarinsäure (E I 125).  
 — äthercumarinsäureamid (E I 126).  
 — äthercumarinsäure (E I 123).  
 — äthercumarsäureamid (E I 124).  
 — äthersalicylsäure s. Isobutylsalicylsäure.  
 — benzoylessigsäureäthylester (H 721).  
 — campherylidenpropionsäure 453.  
 — campherylidenpropionsäureäthylester 453.  
 — carbaminythiobenzilsäure (E I 164).  
 — cyclohexanolontricarbonssäureessigsäure-  
 tetraäthylester (H 1052).

Isobutylidensalicylamid 57.  
 Isobutyl-oxybenzoesäure 40, 93.  
 — oxyphenylpropionsäure (E I 109).  
 — oxyzimtsäure 179.  
 — salicylsäure 40.  
 — thiocarbaminsäurecarboxybenzhydylester  
 (E I 164).  
 Isobutyrophenoncarbonssäure (H 712).  
 Isobutyryl-acenaphthencarbonssäure (E I 366).  
 — anthracencarbonssäure (E I 378).  
 — benzoessäure (H 712).  
 — essigsäureäthylesterbenzalacetophenon  
 (H 834).  
 — naphthalincarbonssäure (E I 358, 354).  
 — naphthoesäure (E I 353, 354).  
 — oxymethylcyanphenylbutylencarbonssäure-  
 nitril (H 525).  
 — oxyphenylpivalinsäure (H 278).  
 — phenylacetonitril 493.  
 — phenyllessigsäure 493.  
 — salicylamid 57.  
 — tetrahydronaphthalincarbonssäure 509.  
 — tetrahydronaphthoesäure 509.  
 — tetralincarbonssäure 509.  
 Isocantharidinsäure (H 463).  
 Isocantharolsäure vgl. 379.  
 Isochinontetrahydrid (H 896).  
 Isocinnameny mandelsäure (H 362).  
 Isocitryliden-acetessigester 451.  
 — acetessigsäure (E I 312).  
 Isodesmotropo-santonigsäure (H 319).  
 — santoninsäure 301 (H 441).  
 Isodibrombenzoylpropionsäure 483.  
 Isodiphenylendibenzoylmuconsäurediäthyl-  
 ester (H 923).  
 Isoeugenol-carboxybenzyläther (H 230).  
 — cyanbenzyläther (H 240).  
 — mandelsäure (H 201).  
 Isoeverninsäure 273 (E I 201).  
 Isoevernsäure 274.  
 Isofenhocamphononsäure (E I 296); Semi-  
 carbazon (E I 296).  
 Isofenchoncarbonssäure 441.  
 Isoferulasäure 294 (H 437).  
 Isoferulasäuremethylester (H 438).  
 Isoferuloyloxybenzoesäure 296.  
 Isogalloflavin 339 (E I 239).  
 Isogalloflavin-methylester 340.  
 — trimethyläther 340 (E I 239).  
 — trimethyläthermethylester (E I 239).  
 Isogitoxigeninsäure vgl. 750.  
 Isohemipinsäure (H 553).  
 Isohydrangenol 318.  
 Isohyposantoninsäure (H 323; H 17, 346 Anm.).  
 Isoketopinsäure 440.  
 Isokresoltetrachlorphthalein vgl. 376.  
 Isolauroloyl-ameisensäurenitril (H 636).  
 — cyanid (H 636).  
 — essigsäureäthylester (H 641).  
 Isolauronsäure (H 639).  
 Isolithocholensäure vgl. 173.  
 Isomentholcarbonssäure (E I 13).  
 Isomenthondicarbonssäure (H 850; E I 412).  
 Isonitro-bromphenylcyanmethan (H 664).  
 — methoxybenzylcyanid 113.

- Isonitrophenyl-cyanmethan** (H 661).  
 — essigsäureäthylester (H 658).  
 — essigsäurenitril (H 661).  
**Isonitroso- s. a. Oximino-.**  
**Isonitroso-benzylcyanid** 457 (H 660).  
 — camphercarbonsäure 562.  
 — homocampfersäure 597.  
 — phenylessigsäure 454, 455 (H 655, 656; E I 313).  
 — phenylglutarsäure 609.  
 — tolylacetnitril 480.  
**Isonorciliansäure** vgl. 668.  
**Isonoropiansäure** (H 998).  
**Isoopiansäure** 722 (H 999).  
**Isoopiansäure-methylester** 722 (H 999).  
 — nitril 722.  
**Isooxycuminsäure** (H 271).  
**Isooxynaphthoesäuremethylestersulfid** 310, 311.  
**Isophenanthroxylen-acetessigsäure** (H 981).  
 — acetessigsäureäthylester (H 981; E I 480).  
**Isophenol-phthalein** vgl. 375, 715.  
 — phthalin 322.  
**Isophoron-carbonsäure** (H 635).  
 — carbonsäureäthylester 438 (H 635; E I 303).  
 — carbonsäureäthylesteroxim (H 635).  
**Isophotosantonsäure** (H 986; s. a. H 18, 93 Anm.).  
**Isophotosantonsäureoxim** (H 987).  
**Isophthalacon-carbonsäure** (H 843).  
 — carbonsäureäthylester (H 843).  
**Isophthal-aldehydcarbonsäure** 567.  
 — aldehydcarbonsäuredisemicarbazon 567.  
 — aldehydsäure 465 (H 671; E I 317).  
 — aldehydsäure, Derivate (H 671; E I 317).  
**Isophthalsäurebiscarbäthoxyphenylester** 48.  
**Isophthalyl-biscyanessigester** (H 941).  
 — biscyanpropionsäureäthylester (H 941).  
 — bismalonsäureäthylesternitril (H 941).  
 — cyanid (E I 440).  
 — diisobernsteinsäurediäthylesterdinitril (H 941).  
 — disalicylsäurediäthylester 48.  
 — disalicylsäuredinaphthylester 53.  
**Isopropenylsalicylsäure** (H 312).  
**Isopropylacetyl-cyclopropan-carbonsäure** (H 617).  
 — cyclopropanessigsäure 432 (H 624; E I 298).  
 — cyclopropylessigsäure 432 (H 624; E I 298).  
 — cyclopropylessigsäuresemicarbazon 432 (H 625; E I 298).  
**Isopropyläther-bromsalicylsäure** (H 108).  
 — bromsalicylsäuremethylester (H 109).  
 — mandelsäure (H 195).  
 — salicylsäure (H 65).  
 — salicylsäureamid 58 (H 93).  
 — salicylsäurementhylester (E I 37).  
 — salicylsäuremethylester (H 72; E I 33).  
**Isopropyl-benzophanon-carbonsäure** (E I 366).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 366).  
 — benzoylessigsäureäthylester (H 717).  
 — benzylidenacetessigsäure 508.  
 — bicyclohexanol-carbonsäure 18 (H 31).
- Isopropyl-cinnamoylacetessigsäureäthylester** 578.  
 — cumarsäure (H 316).  
**Isopropylcyclo-hexadienoldi-propionsäure** (H 497; E I 254).  
 — hexandion-carbonsäureäthylester (H 795).  
 — hexandiondicarbonsäurediäthylester (H 900).  
 — hexanoltricarbonsäureessigsäuretetra-äthylester (H 1051).  
 — hexanon-carbonsäureäthylester (H 618).  
 — hexanon-carbonsäureäthylestersemi-carbazon (H 690).  
 — hexenol-carbonsäure (H 946).  
 — hexenon-carbonsäure 437 (H 634).  
 — hexenon-carbonsäureoxim 438 (H 634).  
 — hexenon-carbonsäuresemicarbazon 438.  
 — pentanol-carbonsäure (E I 8).  
 — pentanolessigsäure (E I 12).  
 — pentanon-carbonsäure (E I 295).  
 — pentanon-carbonsäure, Derivate 425 (H 614, 615).  
 — pentanon-carbonsäuremethylester 436 (E I 302).  
**Isopropyl-dihydroresorcylsäureäthylester** (H 795).  
 — dimethoxycarboxystyrylcyclohexenon 738.  
 — diphenylisobutyrylcyclohexendicarbonsäurediäthylester (H 891).  
**Isopropyliden-anisylidenbernsteinsäure** (H 526).  
 — cyclohexanon-carbonsäureäthylester (H 634).  
 — methoxybenzylidenbernsteinsäure (H 525).  
 — veratrylidenbernsteinsäure (H 563).  
**Isopropyl-mandelsäure** (H 279; E I 120).  
 — mandelsäure, Derivate (H 280; E I 120).  
**Isopropoxy-benzamid** 58 (H 93).  
 — benzoessäure 93 (H 65; E I 70).  
 — benzoessäureäthylester 96.  
 — benzoessäurementhylester (E I 37,72).  
 — benzoessäuremethylester (H 72; E I 33, 71).  
 — phenylessigsäure (H 195).  
 — phenylpropionsäure (E I 109).  
**Isopropylphenyl-brenztraubensäure** 494 (H 718).  
 — brenztraubensäureoxim 494.  
 — glykolsäure (H 279, 280; E I 120).  
 — glykolsäure, Derivate (H 280; E I 120).  
 — glyoxylsäure (H 713).  
 — glyoxylsäureäthylester 491 (H 713).  
 — glyoxylsäureamid (H 713).  
 — hydracrylsäure (H 285; E I 121).  
 — itamalsäure (H 519).  
**Isopropyl-salicylamid** 58 (H 93).  
 — salicylsäure 166 (H 271); s. a. Isopropyl-äthersalicylsäure.  
 — salicylsäurephenylester 166.  
 — succinylidenbernsteinsäurediäthylester (H 900).

Isoretoxylen-acetessigester (E I 481).  
— acetessigesterformiat (E I 481).  
Isorhizoninsäure 285.  
Isosantonige Säure (H 321).  
Isosantononsäure (H 573; s. a. H 19, 184 Anm.).  
Isosantonsäure (H 806).  
Isosantonsäure-äthylester (H 806).  
— methylester (H 806).  
Isosedanolsäure 22.  
Isothujon-carbonsäureäthylester (H 641).  
— oxalsäureäthylester (H 796).  
Isovalerophenoncarbonsäure (H 718).  
Isovaleryl-benzoessäure (H 718).  
— camphocarbonsäureäthylester (H 38; E I 19).  
Isovalerylidensalicylamid 57.  
Isovaleryl-mandelsäure (E I 87).  
— oxybenzoessäure 42 (E I 30).  
— oxymethylcyanphenylamylencarbonsäure-nitril (H 525).  
— oxyphenylessigsäure (E I 87).  
— salicylamid 57.  
— salicylsäure 42 (E I 30).  
Isovanillinsäure 261 (H 393; E I 187).  
Isovanillinsäure-methylester 263.  
— nitril (H 398).  
Isovanilloylameisensäure (H 989).

J.

Jod-acetoxybenzamid (E I 46).  
— acetoxybenzoessäure 64, 65, 84, 104 (E I 30).  
— acetylsalicylamid (E I 46).  
— acetylsalicylsäure 64, 65 (E I 30).  
— acetylsalicylsäurenitril (H 113).  
— äthoxybenzoessäure 93 (E I 79).  
— äthoxybenzoessäurebenzylester 98.  
— äthoxybenzoessäuremethylester 95.  
— äthoxyhydrozimtsäure 150 (H 252).  
— äthoxyphenylpropionsäure 150 (H 252).  
— anissäure 104 (H 180; E I 79).  
— anissäureäthylester (H 180).  
— anissäuremethylester (H 180).  
— anthrachinoncarbonsäure 586 (E I 406).  
— anthrachinoncarbonsäuremethylester 586.  
— benzoessäurebenzoylacrylsäureanhydrid 501.  
— benzophenoncarbonsäure 520.  
— benzophenoncarbonsäure, Ester 520.  
— benzoylbenzoessäure 520.  
— butyloxyhydrozimtsäure 151.  
— butyloxyphenylpropionsäure 151.  
— camphercarbonsäureäthylester (H 648).  
— camphercarbonsäureisoamylester (H 648).  
— camphercarbonsäuremethylester (H 648).  
— cyanarvomenthon (H 627).  
— dimethoxyhydrozimtsäure 281.  
— dimethoxyphthalsäuredimethylester 382.  
— dimethylbenzoylameisensäure (H 707).  
— dimethylphenylglyoxylsäure (H 707).  
— dioxybenzoessäure 255.  
— diphenylsulfoncarbonsäure (E I 80).

Jod-diphenylsulfoncarbonsäureäthylester (H 81).  
— hemipinsäuredimethylester 382.  
— isobutyloxyhydrozimtsäure 151.  
— isobutyloxyphenylpropionsäure 151.  
— isopropoxyloxyhydrozimtsäure 151.  
— isopropoxyloxyphenylpropionsäure 151.  
— isovaleryloxybenzoessäure (E I 30).  
— isovalerylsalicylsäure (E I 30).  
— kresotinsäure (H 232, 237).  
— mandelsäure (H 210).  
— menthanoncarbonsäurenitril (H 627).  
Jodmethoxy-benzamidin 102.  
— benzoessäure 65, 84, 104 (H 180; E I 79).  
— benzoessäureäthylester (H 180).  
— benzoessäuremethylester 84 (H 180).  
— hydrozimtsäure 150 (H 252).  
— hydrozimtsäuremethylester 151.  
— methoxyphenylpropionsäure 281.  
— phenylisobuttersäure 166.  
— phenylpropionsäure 150 (H 252).  
— phenylpropionsäuremethylester 151.  
— phthalsäure (E I 255).  
Jodmethylsalicylsäure (H 232).  
Jodnitro-oxybenzoessäure 69, 108 (H 121, 147, 183).  
— oxybenzoessäureäthylester 69, 108.  
— salicylsäure 69 (H 121).  
— salicylsäureäthylester 69.  
Jodoso-benzophenoncarbonsäure 520.  
— benzoylbenzoessäure 520.  
— diphenylsulfoncarbonsäureäthylester (E I 81).  
— phenylsulfonbenzoessäureäthylester (E I 81).  
Jodoxy-benzoessäure 64, 65, 84, 104 (H 112, 145, 146, 180; E I 49, 67).  
— benzoessäureäthylester 105.  
— benzoessäuremethylester (H 180).  
— diphenylcrotonsäure (E I 164).  
— hydrozimtsäure 150 (H 252).  
— methylbenzoessäure (H 237; E I 97).  
— naphthoesäure (E I 149).  
— phenylessigsäure (H 210).  
— phenylpropionsäure 150 (H 249, 252).  
— phthalsäure (E I 254).  
— toluylsäure (H 232, 237).  
Jodphenyl-milchsäure 150 (H 252).  
— sulfonbenzoessäure (E I 80).  
— sulfonbenzoessäureäthylester (E I 81).  
— sulfondibenzylessigsäurenitril (H 351).  
Jodpropylenglykolacetylsalicylat 53.  
Jodpropyloxy-benzoessäuremethylester 95.  
— hydrozimtsäure 150.  
— phenylpropionsäure 150.  
Jodresorcylsäure 255.  
Jodsälicylsäure 64, 65 (H 112; E I 49).  
Jodsälicylsäure-äthylester 65 (H 113).  
— amid (E I 50).  
— nitrobenzylester (E I 50).  
Jonegenalid (H 719).  
Jonegenontricarbonsäure (H 929).  
Jongenogonsäure (H 738).  
Jononcarbonsäure (H 653).  
Juglonsäure (H 498).

## K.

Kaffeensäure 294 (H 436; E I 212).  
 Kaffeesäuremethylester (E I 212).  
 Kaliumsalicylat 33 (H 59; E I 25).  
 Kalmopyrin 42 (E I 29).  
 Kawasäure 219.  
 Kawasäure-äthylester 220.  
 — methylester 220.  
 Kermessäure (E I 524).  
 Kermessäure, Derivate (E I 525).  
 Ketendicarbonsäurediäthylester, dimerer  
 (vgl. E I 455).  
 Keto- s. a. Oxo-.  
 Keto-bicyclopentantricarbonsäuretrimethyl-  
 ester 654.  
 — campholensäure 439.  
 — carboxycyclohexylidenhexahydrobenzoesäure  
 (H 856).  
 — chaulmoograsäure und Derivate 448.  
 Ketohexagonensäure-methylester 580.  
 — methylesteroxim 580.  
 Ketohexahydro-benzoesäure 421 (H 601, 602,  
 603; E I 292).  
 — isophthalsäurediäthylester (H 847).  
 — terephthalsäure (H 847).  
 — toluylsäure (H 607, 608, 609; E I 293,  
 294).  
 — xylylsäure (H 614).  
 Ketohomocampfersäure 597.  
 Ketohydrinden- s. a. Hydrindon-.  
 Ketohydrindenessigsäure 505.  
 Ketopinsäure 439, 440 (H 636; E I 304).  
 Ketopinsäure, Derivate 440 (H 637).  
 Ketosantorsäure (H 853).  
 Ketosantorsäure, Derivate (H 853, 854).  
 Ketotetrahydro-benzoesäure 434 (H 630).  
 — toluylsäure (H 632).  
 — xylylsäureäthylester (H 634).  
 — xylylsäureäthylesteroxim (H 634).  
 — xylylsäureäthylestersemicarbazon (H 634).  
 Ketotrioxabietinsäure 380.  
 Kobaltsalicylat 36.  
 Kohlensäure-äthylestercyanphenylester (H 97).  
 — biscarbomethoxyphenylester (E I 71).  
 — biscyanphenylester (H 98).  
 — carbäthoxyphenylesterchlorid (E I 35, 72).  
 Kohlensäurecarbomethoxyphenylester-amid  
 (E I 33).  
 — bischlormethylamid (E I 34).  
 — chlorid (E I 33, 72).  
 — diäthylamid (E I 34).  
 — ureid (E I 34).  
 Kohlensäurediäthylaminoäthylester-carb-  
 äthoxyphenylester (E I 35).  
 — carbomethoxyphenylester (E I 33, 71).  
 Kresol-äthoxybenzoat (H 161).  
 — anisat (H 161).  
 — carbonsäure (H 420).  
 — kresotinat (H 223, 230, 236).  
 — oxybenzoat (H 161).  
 Kresol-benzeincyanhydrin 323.  
 — phthalein vgl. 376.

Kresol-phthalin (H 456).  
 — phthalindiacetat (H 456).  
 — phthalindimethyläther 323, 324.  
 Kresorcincarbonensäure (H 420).  
 Kresorsellinsäure (H 412).  
 Kresotinsäure 131, 134, 137, 950 (H 220, 227,  
 233; E I 96, 98, 100).  
 Kresotinsäure-acetylamid 132, 135, 139.  
 — äthylester 135 (H 222, 229, 235).  
 — amid 132, 135, 139 (H 223, 230).  
 — amidoxim (H 223, 231).  
 — amidoximacetat (H 231).  
 — amidoximbenzoat (H 231).  
 — benzoylamid 132, 136, 139.  
 — chloräthylester 135.  
 — chlorid 132 (H 223; E I 97).  
 — dichlorisopropylester (H 229).  
 — dichlorpropylester (H 229).  
 — jodäthylester 135.  
 — kresylester (H 223, 229, 235, 236).  
 — methylester 132, 135, 139 (H 222, 229,  
 235; E I 97, 99, 101).  
 — naphthylester (H 229).  
 — nitril (H 223, 230).  
 — nitrobenzylester (E I 97, 99, 101).  
 — oxyäthylamid 139.  
 — phenacylester (E I 97, 100, 101).  
 — phenylester 132, 135, 139 (H 222, 229, 235).  
 — tolylester (H 223, 229, 235, 236).  
 Kresotoylkresotinsäure 135, 139.  
 Kresotoylkresotinsäure-amid 133, 136, 140.  
 — äthylester 135.  
 — chlorid 135, 139.  
 — methylester 132, 135, 139.  
 Kresoxy- s. a. Tolyloxy-.  
 Kresoxy-äthylbenzoylessigsäureäthylester 684.  
 — benzoensäure 40 (H 66).  
 — methylbenzoensäure (H 222, 228).  
 — methylsalicylsäure (H 421).  
 — phenyläthylendioxyd (H 304).  
 — zimtsäure (H 300, 301, 304).  
 — zimtsäureäthylester (H 302, 304).  
 — zimtsäureamid (H 302).  
 — zimtsäuremethylester (H 304).  
 — zimtsäurenitril (H 303).  
 Kresyl- s. a. Tolyl-.  
 Kresyl-ätherdibromphenylmilchsäuremethyl-  
 ester (H 684).  
 — isovaleriansäure 172.  
 Kupfersalicylat 33 (H 59; E I 25).

## L.

Lävodesmotropo-santonigsäure 194 (H 317).  
 — santoninsäure 301 (H 441; s. a. H 17, 616;  
 18, 38 Anm.).  
 Laurololsäure (H 16; E I 10).  
 Lauroylsalicylsäure 43.  
 Lecanorsäure 274 (H 415; E I 203).  
 Limonennitrosocyanid (H 638, 639).  
 Linkamandelsäure (H 194; E I 84); Derivate  
 s. bei Mandelsäure.

## Keto- s. a. Oxo-.

Lithiumsalicylat 32 (H 59).  
Lithocholsäure vgl. 173.  
Lobariol 731.  
Lupeocyanhydrin (H 339).

## M.

Magnesiumsalicylat 33 (H 60).  
Malol 202.  
Malolsäure 202.  
Malonsäurediäthylesterbenzalacetessigsäure-  
äthylester (H 929).  
Mandelsäure 113, 114, 118 (H 192, 194, 197;  
E I 83, 84, 86).  
Mandelsäure-äthylamid 117 (E I 86, 89).  
— äthylester 114, 116, 121 (H 196, 202;  
E I 85, 88).  
— amid 117, 122 (H 193, 197, 204;  
E I 86, 89).  
— amidin (H 207; E I 91).  
— amidoxim 124 (H 208).  
— amidoximacetat (H 208).  
— amidoximäthyläther (H 208).  
— amidoximbenzoat (H 208).  
— amidoximbenzyläther (H 208).  
— amidoximcarbonat (H 209).  
— amidoximcarbonsäureäthylester (H 208).  
— amyloester (H 196).  
— benzalhydrazid (H 209).  
— benzylester 122.  
— benzylester, Sulfat 122.  
— bornylester 114, 117 (H 193, 197, 203).  
— butylester 116, 117 (H 196).  
— carbonsäure (H 511).  
— cinnamalhydrazid (H 209).  
— diäthylaminomethylamid (H 204).  
— gentiobiosid vgl. 114, 120.  
— glucopyranosid vgl. 114, 115.  
— glycerid 122.  
— hydrazid (H 209).  
— hydroxylamid (E I 91).  
— iminoäthyläther (H 205; E I 90).  
— isoamyloester 121.  
— isobutylester 116 (H 196).  
— isopropylidenhydrazid (H 209).  
— menthylester 114, 117, 121 (H 193, 196, 203;  
E I 86, 89).  
— methylester 114, 115, 120 (H 195, 202;  
E I 85).  
— nitril 117, 123 (H 193, 197, 206; E I 84,  
86, 90).  
— nitrilgentiobiosid vgl. 114, 117, 124.  
— nitrilglucopyranosid vgl. 114, 117.  
— oxybenzalhydrazid (H 209).  
— oxymethylamid (H 204).  
— phenacyloester (E I 89).  
— propylamid 122.  
— propylester (H 196, 203; E I 86).  
— sulfat 120.  
— ureidoxim (H 208).  
Mandelschwefelsäure 120.  
Mangansalicylat 36.  
Mannit, Hexagallassäureester und dessen  
Derivate (E I 245).

Mannit-bisacetylsalicylat (E I 39).  
— dianisat (E I 74).  
— disalicylat (E I 39).  
— salicylat (E I 39).  
Matairesinolsäure 412.  
Mekonin-dimethylketonmethylester (H 1004).  
— methylisopropylketoxim (H 1004;  
s. a. H 18, 172).  
— methylphenylketonmethylester (H 1010).  
Mekoninsäure (H 494).  
Mekoninsäure-acetylhydrazid 350.  
— benzylidenhydrazid 350.  
— hydrazid 350.  
— isopropylidenhydrazid 350.  
Melilotsäure 143 (H 241; E I 105).  
Melilotsäure-äthylester 143 (H 242).  
— amid 143 (H 242).  
— amid, dimeres 143.  
— nitril 144.  
Menthandiondicarbonsäurediäthylester  
(H 900).  
Menthanol-carbonsäure 13 (E I 13).  
— carbonsäureäthylester (H 26).  
— carbonsäurenitril 13.  
— dicarbonsäuredinitril (H 463).  
— essigsäure 14.  
— propionsäureäthylester 15.  
Menthanon-carbonsäure (H 625, 626, 627;  
E I 299).  
— carbonsäureäthylester (H 626, 627).  
— carbonsäureäthylestersemicarbazon  
(H 626).  
— carbonsäurenitril 433 (H 627).  
— carbonsäuresemicarbazon (H 626).  
— dicarbonsäure (H 850; E I 412).  
— phenyllessigsäurenitril (E I 348).  
Menthenoldicarbonsäure-dinitril (H 463—464).  
— nitril (H 463—464).  
Menthenon-carbonsäure (H 637, 639, 640, 641;  
E I 305).  
— carbonsäureäthylester (H 639).  
— carbonsäurenitril (H 640; E I 305).  
Menthol-essigsäure (H 27; E I 13).  
— essigsäureäthylester 14 (H 27).  
— essigsäuremethylester (H 27).  
Menthon-carbonsäure (H 625, 626; E I 299).  
— cyanhydrin 13.  
— dicarbonsäure (H 850; E I 412).  
— essigsäure (H 628).  
— essigsäure, Derivate (H 628, 629).  
— malonsäure (H 851).  
— malonsäurediäthylester (H 851).  
— malonsäuredimethylester (H 851).  
Menthospirin 50 (E I 37).  
Menthylsalicylat 50 (H 76).  
Mercapto-anthracencarbonsäure 240.  
— anthrachinoncarbonsäure 742, 743.  
— benzamid 75.  
— benzoessäure 70, 86, 109 (H 125, 148;  
E I 53).  
— benzoessäureäthylesteressigsäureäthylester  
(H 186).  
— benzoessäureessigsäure (H 186).  
— benzoessäuremethylesteressigsäuremethylester  
(H 186).

- Mercapto-benzonitril** 77.  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 471).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 471).  
 — benzylcrotonsäuremethylester 490.  
 — benzylcyanid 127.  
 — dimethylbenzoesäure (H 264).  
 — diphenylessigsäure 225 (E I 154).  
 — hydrozimtsäure 145, 152, 156 (E I 105, 110, 112).  
 — isopropylzimtsäure 494.  
 — methoxyphenylacrylsäure 679 (E I 464).  
**Mercaptomethyl-benzoesäure** 128, 137, 142 (H 219, 237).  
 — benzoesäureäthylester 142.  
 — benzoesäureessigsäure (H 237).  
 — benzonitril 137, 142 (H 219, 233).  
 — zimtsäure 488.  
**Mercapto-naphthoesäure** (H 329, 331; E I 144, 145, 149).  
 — naphthoesäureessigsäure (H 331).  
 — nitrophenylacrylsäure (H 686).  
 — oxymethoxyphenylacrylsäure (E I 437).  
 — oxyphenylacrylsäure (E I 464).  
**Mercaptophenyl-acetonitril** 127.  
 — acrylsäure (H 685; E I 326); s. a. Mercapto-zimtsäure.  
 — butencarbonsäuremethylester 490.  
 — essigsäure 118 (H 213; E I 82).  
 — glyoxylsäureessigsäure (H 950).  
 — pentandicarbonsäure (E I 259).  
 — propionsäure 145, 152, 156 (E I 105, 110, 112).  
**Mercapto-phthalsäure** (H 501).  
 — propylbenzylmalonsäure (E I 259).  
 — salicylsäure 259.  
 — styrylacrylsäure (H 731).  
 — toluylsäure 128, 137, 142 (H 219, 237).  
 — xylylsäure (H 264).  
 — zimtsäure 478 (H 685; E I 128, 324, 326).  
 — zimtsäuremethylester (E I 128).  
**Mesitylendiglyoxylsäure** (H 904).  
**Mesityl-glykolsäure** 171 (H 282).  
 — glyoxylsäure 492 (H 713; E I 338).  
**Mesobenzdianthrondicarbonsäure** 651.  
**Mesoinosit** - s. Inosit.  
**Mesonaphthodianthrondicarbonsäure** 652.  
**Mesotan** 54 (H 83).  
**Mesuroil** 252.  
**Metahemipinsäure** 383 (H 552; E I 276).  
**Metahemipinsäure-äthylamid** (H 553).  
 — äthylester (H 553).  
 — diäthylester (H 553).  
**Metamekoninsäure** 350.  
**Metaopiansäure** 719 (E I 484).  
**Metaopiansäure-methylester** 719.  
 — oxim (E I 484).  
 — semicarbazon (E I 484).  
**Metaphosphorigsäure-chlorchlorformylphenylester** (H 101, 103).  
 — chlorformylphenylester 56 (H 86).  
 — dibromchlorformylphenylester (H 111).  
 — dichlorchlorformylphenylester 63 (H 106).  
 — dijodchlorformylphenylester (H 114).  
 — methylchlorformylphenylester (H 223, 230, 236).  
**Metaphosphorsäure-chlorformylphenylester** 56 (H 86).  
 — methylchlorformylphenylester (H 230, 236).  
**Metaphosphosalchlorid** 56 (H 86).  
**Metasantonin** 565 (H 805; s. a. H 17, 508).  
**Metasantonsäure** (H 804, 811).  
**Metasantonsäure, Derivato** (H 812).  
**Methan-sulfonsäurecarboxyphenylester** (H 158).  
 — sulfonyloxybenzoesäure (H 158).  
**Methoäthyl** - s. Isopropyl.  
**Methoäthyläthylon** - s. Isopropylacetyl.  
**Methoäthylol** - s. a. Oxyisopropyl.  
**Methoäthylolmethoäthylalicyclohexadienol-propionsäure** (H 986).  
**Methopropyl** - s. Isobutyl.  
**Methoxy-acetaminozimtsäure** (H 955).  
 — acetiminohydrozimtsäure (H 955).  
**Methoxyacetoxy-benzamid** 264.  
 — benzoesäure 252 (H 380, 395; E I 177, 188).  
 — benzoesäuremethylester (E I 175, 178, 182, 189).  
 — benzonitril (H 398; E I 192).  
 — benzoylchlorid 264 (E I 179).  
 — cinnamoylchlorid 296.  
 — cinnamoyloxymethoxyzimtsäure 296.  
 — diphenylacetonitril (E I 217).  
 — diphenylbutadiendicarbonsäuredinitril (H 572).  
 — mercuripropylsalicylamidessigsäure 59.  
 — methylbenzoesäure (E I 201).  
 — methylbenzoesäureacetoxymethylcarboxyphenylester (E I 204).  
 — methylbenzoesäuremethylester 273.  
 — methylidiphenylacetonitril (E I 219).  
 — naphthoesäure (H 443).  
 — naphthylbenzylcyanid (H 452).  
 — phenanthrencarbonsäure (H 451).  
 — phenylcaprylsäure 290.  
 — phenylessigsäure 269, 271 (H 409; E I 197, 198).  
 — phenylheptancarbonsäure 290.  
 — zimtsäure 295 (H 437).  
 — zimtsäuremethylester 295.  
**Methoxyacetyl-benzoesäure** (E I 464).  
 — benzoesäureäthylester (E I 464).  
 — benzoesäuremethylester (E I 464).  
 — benzonitril 680.  
**Methoxyäthoxy-äthylbenzoesäure** 284.  
 — benzamid 264.  
 — benzoesäure 249, 262 (H 394; E I 188).  
 — benzoesäureäthylester 263.  
 — benzoesäuremethylester (H 72).  
 — benzonitril 265 (H 389).  
 — diphenylacetonitril (E I 217).  
 — methylbenzoesäure 272.  
 — methylbenzoesäuremethylester 272.  
 — methylphenylglyoxylsäure 725.  
 — methylphenylglyoxylsäuremethylester 726.  
 — phenylglyoxylsäure 718.  
 — phthalsäure 382, 383.  
 — vinylbenzoesäure 300.  
 — zimtsäure 292.  
**Methoxyäthylphenyl-brenztraubensäure** 685.  
 — essigsäure 167.

- Methoxyäthyl-zimtsäure** (H 314, 315).  
 — zimtsäuremethylester (H 314).  
**Methoxyallyl-benzoessäure** (E I 139).  
 — oxybenzoessäure (E I 174).  
 — oxybenzoessäuremethylester (E I 174).  
 — phenoxymethylbenzamid (H 240).  
 — phenoxymethylbenzoessäure (H 239).  
 — phenoxymethylbenzonnitril (H 240).  
 — phenoxyzimtsäure s. Eugenoxyzimtsäure.  
**Methoxy-aminochloracetylzimtsäurenitril** 734.  
 — aminozimtsäurenitril 677.  
 — anisoylmandelsäurenitril (H 411).  
 — anisoyloxyphenyllessigsäurenitril (H 411).  
 — anthrachinoncarbonsäure 742, 743 (E I 496).  
 — anthrachinonoxalylsäuremethylester 762.  
 — apocamphanhydroximsäuremethylester (E I 15).  
 — atrolactinsäure (H 429).  
 — atropasäure (H 306).  
 — atropasäuredibromid (H 259).  
**Methoxybenzal- s. a. Anisal-, Anisyliden-.**  
**Methoxy-benzalbenzhydrazid** (H 175).  
 — benzalbisacetessigsäureäthylester (H 1039).  
 — benzalbreuztraubensäure (H 965; E I 468).  
 — benzaldehydcyanhydrin 270, 271 (H 410, 411; E I 199, 200).  
 — benzalävalinsäure (E I 468).  
**Methoxybenzalmalonsäure** 362 (H 520; E I 259).  
**Methoxybenzalmalonsäure-äthylesternitril** 362 (H 521, 522).  
 — diäthylester 362 (H 520; E I 260).  
 — dinitril 362 (H 521).  
 — methylesternitril (H 521).  
 — nitril 362 (H 520; E I 260).  
**Methoxy-benzamid** 58, 82, 100 (H 93, 164; E I 45).  
 — benzamidin 102 (H 168; E I 78).  
 — benzamidoxim 102 (H 99, 172).  
**Methoxybenzamino- s. a. Benzaminomethoxy-.**  
**Methoxybenzamino-acetaldehyd** (H 165).  
 — acetaldehyddiäthylacetal (H 165).  
 — acetaldoxim (H 165).  
 — acetonitril (E I 78).  
 — essigsäure (H 166; E I 78).  
 — methylschweflige Säure (H 165).  
 — thioacetamid (E I 78).  
 — zimtsäure (H 956; E I 463).  
 — zimtsäureäthylamid 679.  
 — zimtsäureäthylester 679.  
 — zimtsäuremethylamid 679.  
**Methoxy-benzanthroncarbonsäure** 715.  
 — benzanthroncarbonsäuremethylester 715.  
 — benzazid (H 101).  
 — benzhydrazid (E I 78).  
 — benzhydroximsäurechlorid 102.  
 — benzhydri glykolsäure (E I 218).  
 — benzhydri malonsäure 373.  
 — benzilsäure 313.  
 — benziminoäthyläther (H 167).  
 — benziminohydroximsäure (H 956; E I 463).  
**Methoxy-benziminomethyläther** (H 167).  
 — benzoacetodinitril 677 (E I 462).  
**Methoxybenzoessäure** 39, 80, 91 (H 64, 137, 154; E I 27, 64, 69).  
**Methoxybenzoessäure- s. a. Anissäure-, Methyl-äthersalicylsäure-.**  
**Methoxybenzoessäure-äthylester** 48, 81, 96 (H 74, 139, 159; E I 34, 65, 72).  
 — aminoäthylester (H 163).  
 — aminopropylester (H 163).  
 — anhydrid 55, 82, 99 (H 163; E I 76).  
 — benzoylacrylsäureanhydrid 502.  
 — bromäthylester (E I 72).  
 — bromamylester (H 160).  
 — carbomethoxyphenylester (E I 75).  
 — chloracetaminoäthylester (E I 76).  
 — chloracetaminomethylester (E I 74).  
 — chloracetaminopropylester (E I 77).  
 — dichlorisopropylester (H 160).  
 — dichlorpropylester (H 160).  
 — dimethylamid 101 (E I 78).  
 — dimethyldithiocarbamidsäureanhydrid (H 186).  
 — menthylester (H 76; E I 36, 65, 72).  
 — methoxybenzylidenhydrazid 61.  
 — methoxymethylphenylester (H 161).  
 — methoxyphenylester (H 161).  
 — methylester 46, 81, 95 (H 71, 139, 159; E I 32, 65, 71).  
 — nitrobenzylster (E I 73).  
 — octylester 50, 81, 97.  
 — phenylester 97 (H 78, 161; E I 38).  
**Methoxy-benzonnitril** 60, 82, 101 (H 97, 168; E I 78).  
 — benzophenoncarbonsäure 702, 703 (H 970).  
**Methoxybenzoyl- s. a. Anisoyl-.**  
**Methoxybenzoyl-acetonitril** 677 (E I 462).  
 — acrylsäure 689 (H 965).  
 — benzamid 58 (H 93).  
 — benzamidin (E I 45).  
 — benzoessäure 702, 703 (H 970).  
 — benzoessäuremethylester 704 (H 971).  
 — bromid 100.  
 — buttersäureäthylester (E I 467).  
 — chlorid 55, 100 (H 85, 140, 163; E I 43, 77).  
 — cyanid 674, 675 (H 950, 951; E I 459).  
 — essigsäure (H 954).  
 — essigsäureäthylester 677 (H 954; E I 461, 462).  
 — essigsäuremethylester (E I 461, 462).  
 — essigsäurenitril 677 (E I 462).  
 — glyoxylsäuremethylester (E I 489).  
 — harnstoff 58.  
 — hydrazin 61.  
 — mandelsäurenitril 272 (H 410, 411; E I 200).  
**Methoxybenzoyloxy-acetylsalicylsäure** (E I 75).  
 — benzoessäure 99, 262 (H 396).  
 — benzoessäureanhydrid 264.  
 — benzoessäuremethylester (E I 178, 182, 189).



**Methoxybenzoyloxy-benzoylchlorid** 264.

- essigsäure (E I 75).
  - phenylessigsäureamid (E I 199).
  - phenylessigsäurenitril 272 (H 410, 411; E I 200).
  - zimtsäuremethylester 295.
- Methoxybenzoyl-pentancarbonsäureäthylester** (E I 467).
- propionsäure 681 (H 958; E I 465).
  - propionsäureäthylester 681 (E I 465).
  - propionsäuremethylester 681 (E I 465).
  - salicylamid 60.
  - salicylsäuremethylester 54.
  - thiocarbamidsäureäthylester (H 166).
  - thioharnstoff (H 166).
  - valeriansäure 686.
  - valeriansäuremethylester 686.
  - valeriansäuresemicarbazon 686.
  - zimtsäurenitril (H 976; E I 476).

**Methoxybenzyl- s. a. Anisyl-.**

**Methoxybenzyl-benzoesäure** 226.

- brommalonsäure (E I 258).
  - buttersäure (H 276).
  - crotonsäure 191.
  - cyanessigsäure 358.
  - cyanid 112, 113 (H 188, 191).
- Methoxybenzyliden- s. a. Anisyliden-.**
- Methoxybenzyliden-brenztraubensäure** 687, 688 (H 965; E I 468).
- brenztraubensäureäthylester 688.
  - brenztraubensäuretribromid 682, 683 (vgl. E I 465).
  - brenztraubensäuremethylester 687, 689.
  - brombrenztraubensäure 688, 689.
  - brombrenztraubensäuremethylester 688.
  - malonsäuredinitril 361, 362 (H 521).
- Methoxybenzyl-malonsäure** 358 (E I 258).
- malonsäureamidnitril (H 515).
  - mandelsäure 314 (E I 218).
  - mercaptozimtsäure (E I 214).

**Methoxybenzylloxy-benzylcyanessigsäure** 389.

- benzylidencyanessigsäure 392.
  - benzylidencyanessigsäureäthylester 392.
  - cyanhydrozimtsäure 389.
  - cyanzimtsäure 392.
  - cyanzimtsäureäthylester 392.
  - hydrozimtsäure 279.
  - hydrozimtsäurenitril 279.
  - phenylcyanpropionsäure 389.
  - phenylpropionitril 279.
  - phenylpropionsäure 279.
  - zimtsäure 294.
- Methoxybenzyl-vinylessigsäure** 100.
- zimtsäure 234, 235.
  - zimtsäureäthylester 235.
  - zimtsäuremethylester 235.

**Methoxybisbenzoyloxyphenylessigsäurenitril** (E I 252).

**Methoxybiscarbomethoxy-benzoesäuremethylester** (E I 243).

- oxybenzoesäure 341.
- oxybenzoylchlorid 346.

**Methoxybisnitrophenylpropionsäure** 227.

**Methoxybisnitrophenylpropionsäuremethylester** 227.

**Methoxybromdimethoxybenzoyl-acrylsäure** 751.

- acrylsäuremethylester 751.
- propionsäuremethylester 749.

**Methoxybrom-methoxyphenylpropionsäure** 280.

- phenylsulfonzimtsäurenitril (H 439).
- phenylzimtsäurenitril (H 359).

**Methoxycarbäthoxyoxy-benzoesäure** 262.

- benzoessäureanhydrid 264.
- cinnamoylchlorid 296.
- cinnamylidenessigsäure 302.
- hydrozimtsäure 279.
- phenylbernsteinsäure 389.
- phenylbrenztraubensäure 723.
- phenylessigsäure 269.
- phenylpropionsäure 279.
- zimtsäure 295.

**Methoxycarbomethoxyacryloynaphthochinon, Methylalkoholat** 759.

**Methoxycarbomethoxyoxy-benzaminoessigsäureäthylester** (E I 192).

- benzoessäure 249, 267 (E I 188).
- benzoessäurecarboxyphenylester (E I 190).
- benzoessäuremethoxyformylphenylester (E I 190).
- benzoessäuremethylester (E I 178, 183).
- benzoylchlorid 250, 267 (E I 191).
- cinnamoylacetessigsäureäthylester (E I 503).
- cinnamoylchlorid 296 (E I 213).
- cinnamoyloxybenzoessäure (E I 213).
- cinnamoyloxymethoxyzimtsäure (E I 213).
- methylbenzoessäure 273 (E I 201).
- methylbenzoessäuremethylester (E I 202).
- zimtsäure 295 (E I 212).
- zimtsäureanhydrid (E I 213).
- zimtsäurecarboxyphenylester (E I 213).

**Methoxycarboxy-acryloynaphthochinon** 759.

- benzylnaphthalin 242.
- methoxybenzophenoncarbonsäure (H 1008).
- methoxybenzoylbenzoessäure (H 1008).
- methylmercaptobenzoessäure (H 383; E I 180); s. a. Methoxycarboxyphenylthioglykolsäure.
- methylureidozimtsäure (E I 463).
- phenoxybrenztraubensäure (H 381).
- phenoxyessigsäure (H 381, 396).
- phenylessigsäure 356.
- phenylglyoxylsäure 750.
- phenylnaphthalin 242.
- phenylthioglykolsäure (H 383, 388; E I 180, 185).

**Methoxy-carbonsäure** (H 458).

- caronsäurediäthylester 327.
- chalconcarbonsäure 712.
- chlormethylbenzoessäure (H 226).
- chlormethylbenzoessäureäthylester (H 226).
- chlormethylbenzoessäuremethylester 136.
- chlorphenylzimtsäurenitril (H 359).
- cinnamenylacrylsäure 195.

- Methoxycinnamoyl-acetessigsäure** 735  
 (E I 491).  
 — acetessigsäuremethylester 736.  
 — acetondicarbonsäurediäthylester 765.  
 — benzoessäure 712.  
 — brenztraubensäure (E I 491).  
 — brenztraubensäuremethylester (E I 491).  
 — chlorid 181 (H 299).  
 — essigsäuremethylester 693.  
 — mandelsäurenitril (H 411).  
 — oxyphenylessigsäurenitril (H 411).  
**Methoxycinnamyliden-crotonensäure** 219.  
 — essigsäure und Derivate 195, 196.  
 — essigsäuretetraäthylester 168.  
 — malonsäure 364.  
**Methoxycyan-acetophenon** 677, 680  
 (E I 462).  
 — benzylalkohol 276.  
 — diphenyläther 102.  
 — hydrozimsäure 358.  
 — inden (H 324; E I 143).  
 — naphthalin 205, 214.  
 — phenylbutylencarbonsäurenitril (H 524).  
 — phenylthioglykolsäure (E I 186).  
 — stilben 233 (H 359; E I 160).  
 — stilbencarbonsäuremethylester 374.  
 — zimtsäure 362 (H 520; E I 260).  
 — zimtsäureäthylester 362 (H 521, 522).  
 — zimtsäureamid 362.  
 — zimtsäuremethylester (H 521).  
**Methoxy-cyclohexadien-tetracarbonsäureessigsäurepentaäthylester** 418.  
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester (H 460).  
 — cyclopropandicarbonsäure 325.  
 — diacetoxyanthrachinoncarbonensäure 767.  
 — diacetoxybenzoessäuremethylester 333  
 (H 470; E I 243).  
 — diacetoxydiphenylessigsäurenitril (E I 262).  
 — diacetoxy-methylbenzoessäuremethylester  
 (H 495).  
 — diäthoxybenzoessäure 332, 334.  
 — diäthoxybenzoessäuremethylester 333, 334.  
 — diäthoxyzimtsäure 353.  
 — dibenzoyloxyphenylacetnitril 349.  
 — dibenzylcarbonensäure (H 346).  
 — dicarboxyphenylessigsäuretriäthylester  
 (H 581).  
 — dicyanstilben 374 (H 532).  
 — dihydrocamphylsäure (H 31).  
**Methoxydihydrophenanthren-carbonensäure**  
 233.  
 — carbonensäurezid 234.  
 — carbonensäurehydrazid 234.  
 — carbonsäuremethylester 233.  
**Methoxydiketomethyl-dioxybenzalhydrinden-**  
**carbonensäuremethylester** (H 1045).  
 — hydrindencarbonsäuremethylester (H 1005).  
 — hydrindendicarbonsäuredimethylester  
 (H 1040).  
**Methoxydimethoxy-benzoyloxybenzoessäure**  
 (E I 184, 189).  
 — benzoyloxybenzoessäuremethylester  
 (E I 189, 191, 195).  
 — methylbenzoyloxymethylbenzoessäuremeth-  
**oxymethylcarbonmethoxyphenylester** 275.
- Methoxydimethoxyphenoxytrimethoxy-**  
**phenylisobuttersäure** (H 576).  
**Methoxydimethylbenzoyl-acrylsäure** 693.  
 — benzoessäure (H 975).  
 — butandicarbonsäure 753.  
 — butantricarbonsäuretriäthylester 772.  
 — propandicarbonsäure 753.  
 — propantricarbonsäure 771.  
 — propionsäure 686.  
**Methoxydimethyl-bicycloheptancarbonsäure-**  
**methylesteroxim** (E I 15).  
 — cyclohexenylidencyanessigsäure (E I 253).  
 — cyclohexenylidencyanessigsäureäthylester  
 (E I 254).  
 — cyclopropandicarbonsäurediäthylester 327.  
 — hydrozimsäure 170.  
 — hydrozimsäureamid 170.  
 — hydrozimsäurechlorid 170.  
 — phenacylbernsteinsäure 753.  
 — phenäthylbernsteinsäure 360.  
 — phenäthylmalonsäure 360.  
 — phenäthylmalonsäurediäthylester 360.  
**Methoxydimethylphenyl-buttersäure** 172.  
 — glyoxylsäure 684.  
 — glyoxylsäureäthylester 684.  
 — glyoxylsäuremethylester 684.  
 — propionsäure 170.  
**Methoxydimethyl-tetralonessigsäure** 693.  
 — tetralonpropionsäure 694.  
 — tetralylessigsäure 194.  
 — tetralylpropionsäure 194 (vgl. H 321).  
 — zimtsäure 191 (E I 141).  
 — zimtsäuremethylester (E I 141).  
**Methoxy-dioxomethyl-dioxybenzalhydrinden-**  
**carbonensäuremethylester** (H 1045).  
 — dioxomethylhydrindencarbonsäuremethylester  
 (H 1005).  
 — dioxomethylhydrindencarbonensäure-  
**dimethylester** (H 1040).  
 — dicxyamylphenoxyvalerylbenzoessäure  
 731.  
 — dioxy-methylformylphenoxy-methylbenzo-  
**säure** 277.  
 — dioxy-methylformylphenoxy-methylphthal-  
**säure** 387.  
**Methoxydiphenyl-acetylchlorid** 223, 225.  
 — äthercarbonensäure 94 (H 67, 380, 386;  
 E I 28).  
 — ätherdicarbonensäure 262.  
 — ätherdicarbonsäuredimethylester 263.  
 — carbonensäure 221.  
 — carbonsäuremethylester 221.  
 — carbonsäuremethylester 221.  
 — cyanbutyrophenon 716.  
**Methoxydiphenylacrylsäuremethylester**  
 241.  
**Methoxydiphenyl-essigsäure** 223, 224 (H 342;  
 E I 152).  
 — essigsäuremethylester 223.  
 — essigsäuremethylester (E I 152).  
 — methancarbonensäure 226.  
 — methandicarbonsäure (H 528).

- Methoxydiphenyl-propionsäure** 228 (H 348).  
 — sulfidcarbonsäure 71.  
**Methoxy-dithiobenzoessäure** 110 (H 187; E I 81).  
 — dithiobenzoessäureäthylester (H 187; E I 81).  
 — dithiobenzoessäuremethylester (H 187; E I 60, 81).  
 — fluorencarbonsäure 231 (E I 159).  
 — fluorencarbonsäureäthylester (E I 159).  
 — fluorencarbonsäuremethylester 231 (E I 159).  
 — fluorenoncarbonsäure (H 975).  
 — fluorenoncarbonsäuremethylester (H 976).  
 — fluorenylidenessigsäuremethylester 241.  
**Methoxyformyl-benzoessäure** 675, 676.  
 — benzoessäuremethylester 676.  
 — benzoessäuremethylesteroxim 676.  
 — benzoessäuremethylestersemicarbazon 676.  
 — phenoxyethylbenzoessäure (H 240).  
 — triphenylessigsäuremethylester (E I 482).  
**Methoxy-hexamethylcyclopropandicarbon-**  
**säure** 331.  
 — hippuraldehyd (H 165).  
 — hippursäure (H 166; E I 78).  
 — homophthalsäure 356.  
 — hydratropasäure (H 258, 259).  
 — hydrocinnamylidenessigsäure 191.  
**Methoxyhydrozimtsäure** 145, 146 (H 244, 245; E I 106).  
**Methoxyhydrozimtsäure-äthylester** 146.  
 — amid 145, 146 (H 246; E I 107).  
 — chlorid 145.  
 — dimethylamid 146.  
 — malonsäuretriäthylester 411.  
 — methylester 143, 145 (H 242; E I 105).  
**Methoxy-indencarbonsäurenitril** (H 324; E I 143).  
 — indoncarbonsäureäthylester (E I 469).  
 — isophthalsäure 352 (H 502, 503).  
 — isopropylstilbencarbonsäure (H 363).  
 — isopropylzimtsäure (E I 142).  
 — ketodehydrocamphersäuredimethylester (H 1016).  
**Methoxymandelsäure** 271 (H 410, 412; E I 199).  
**Methoxymandelsäure-äthylester** (H 411).  
 — amid 271 (H 411).  
 — amid, Benzoat (E I 199).  
 — benzalamid (H 411).  
 — nitril 270, 271 (H 410, 411; E I 199, 200).  
 — nitril, Benzoat (H 410, 411; E I 200).  
 — nitrobenzylidenamid 271.  
**Methoxy-melilotsäure** (E I 206).  
 — melilotsäuremethylester (E I 206).  
 — mercaptostilbencarbonsäure (E I 222).  
 — mercaptozimtsäure 679 (E I 464).  
**Methoxymethoxy-benzoessäure** (H 67).  
 — benzoessäuremethylester (H 72).  
 — benzylcrotonsäure (E I 140).  
 — benzylmandelsäure 369.  
 — benzylzimtsäure 320.  
 — carboxyphenylanthranolcarbonsäure 769.  
 — carboxyphenylanthroncarbonsäure 769.  
 — methoxycinnamylidenessigsäure 302.  
 — methylbenzoessäuremethylester (H 229, 235).  
 — methylbenzoylbenzoessäure (H 1009).  
**Methoxymethoxy-naphthoylbenzoessäure**  
 (H 1011).  
 — phenoxybenzoessäure (E I 181).  
 — phenylbutylencarbonsäure (E I 140).  
 — phenylpropionsäure 280 (E I 206).  
 — phenylzimtsäure (E I 222, 223).  
**Methoxymethyl-äthersalicylsäure** (H 67).  
 — äthersalicylsäuremethylester (H 72).  
 — äthylcyclopropandicarbonsäure 327.  
 — benzaldehydcyanhydrin 284.  
 — benzamid 128, 132, 136, 140 (H 226, 230).  
 — benzhydrylmalonsäure 373.  
 — benzoessäure 128, 132, 133, 134, 138, 140 (H 214, 215, 218, 222, 225, 228, 234, 238; E I 96, 97, 98).  
 — benzoessäurebenzoylamid 133, 136, 140.  
 — benzoessäuremethylester 132, 135, 139, 140 (H 225, 235, 238; E I 95, 97, 98, 99).  
 — benzonitril 128, 129, 133, 142 (H 231).  
 — benzophenoncarbonsäure 706 (H 973, 974).  
 — benzoylacrylsäure (H 666).  
 — benzoylbenzoessäure 706 (H 973, 974).  
 — benzoylchlorid 128, 132, 135, 139.  
 — benzoylpropionsäure (H 961).  
 — benzylmalonsäure 359.  
 — benzylmalonsäurediäthylester 359.  
**Methoxymethylcarboxy-benzoylnaphthalin**  
 (E I 480).  
 — benzyl-naphthalin (E I 170).  
 — carbomethoxybenzoylameisensäure (E I 521).  
 — carbomethoxyphenylglyoxylsäure (E I 521).  
 — mandelsäure 390.  
 — phenylessigsäure 358.  
 — phenylglyoxylsäure 753.  
**Methoxymethyl-chlorvinylbenzoessäure** 190.  
 — cyanbenzoessäure 356.  
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester (H 460).  
 — cyclopropandicarbonsäure 325.  
 — cyclopropandicarbonsäuredimethylester 326.  
 — cyclopropandicarbonsäuremethylester 326.  
 — dichloräthylbenzoessäure 167.  
 — diphenylsulfidcarbonsäure 72.  
**Methoxymethylen-naphthylelessigsäureäthyl-**  
**ester** 222.  
 — phenylessigsäureäthylester 187.  
**Methoxymethyl-formylbenzoessäure** 681.  
 — hemimellitsäure (E I 286).  
 — hemimellitsäuredimethylester (H 582).  
 — hemimellitsäuremethylester 410 (E I 286).  
 — hemimellitsäuretrimethylester (H 582).  
 — hydrozimtsäure (E I 118).  
 — hydrozimtsäurechlorid (E I 118).  
 — isophthalsäure 357.  
 — isopropylbenzoessäure 171 (H 281, 282; E I 120).  
 — isopropylcyanbenzol (E I 120).  
 — isopropyltriphenylessigsäuremethylester (H 371).  
 — isopropylzimtsäure (H 317).  
 — mandelsäurenitril 284.  
 — melilotsäure 280 (E I 206).  
 — methoxybenzoylbenzoessäure 740.

- Methoxymethyl-methoxybenzoylbenzoesäure-methylester** 741.  
 — naphthoylbenzoesäure (E I 480).  
 — oxybenzoylbenzoesäure 740.  
 — oxymethylbenzoesäure (E I 209).  
 — phenacylzimtsäuremethylester (E I 477).  
 — phenoxyzimtsäure 185.  
 — phenoxyzimtsäureäthylester 185.  
**Methoxymethylphenyl-cyancyclohexenon** (H 968).  
 — glyoxylsäure 680 (H 957, 958).  
 — glyoxylsäureäthylester 680.  
 — propionsäure 166.  
 — thiosalicylsäure 72.  
**Methoxymethyl-phthalsäure** 356, 357 (E I 258).  
 — phthalsäurenitril 356.  
 — salicylat 54 (H 83).  
 — salicylsäure (H 420).  
 — salicylsäureamid (H 421).  
 — salicylsäuremethylester 275 (vgl. H 421).  
 — terephthalsäure (H 512).  
 — tetrachloräthylbenzoesäure 188.  
 — trichloracetoxyäthylbenzoesäure 289.  
 — trichloroxyäthylbenzoesäure 289.  
 — triohlorvinylbenzoesäure 190.  
 — zimtsäure 189 (H 310, 311, 312; E I 137, 138).  
 — zimtsäureäthylester 189 (H 311; E I 138).  
 — zimtsäurebutylester 189.  
 — zimtsäuremethylester (H 311; E I 137, 138).  
**Methoxynaphthaldehydcyanhydrin** 312.  
**Methoxynaphthochinon-carbomethoxycyanmethid** (H 1030).  
 — nitrophenylcyanmethid (H 979).  
 — phenylcyanmethid (H 978).  
**Methoxynaphthoesäure** 205, 206, 207, 208, 209, 210, 212, 217 (H 328, 329, 332; E I 144, 145, 147).  
**Methoxynaphthoesäure-äthylester** 210, 213.  
 — amid 205, 207, 211, 214, 217, 218 (H 330, 337).  
 — chlorid 205, 206, 207, 208, 213, 217 (E I 146).  
 — methylester 205, 207, 208, 209, 211, 213 (E I 146, 148).  
 — methylester 209, 210, 213 (H 329, 335; E I 146, 148).  
 — nitril 205, 214.  
**Methoxynaphthoxybenzoesäure** (H 386).  
**Methoxynaphthoyl-benzoesäure** 713, 714 (E I 479).  
 — benzoesäuremethylester 713, 714 (H 960).  
 — benzoesäurepseudomethylester vgl. 713.  
 — propionsäure 702.  
**Methoxynaphthyl-acrylsäure** 222 (H 341; E I 150).  
 — acrylsäureäthylester 222.  
 — benzoesäure 242.  
 — brenztraubensäure (E I 469).  
 — essigsäure 218 (E I 149).  
 — glykolsäurenitril 312.  
 — glyoxylsäure (H 969).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 969).  
 — glyoxylsäuremethylester (H 969).  
**Methoxynaphthyl-propionsäure** 231.  
 — propionsäureäthylester 231.  
 — propionsäuremethylester 231.  
 — propionsäure 220 (E I 150).  
 — propionsäureäthylester 220.  
 — propionsäurechlorid 220.  
 — propionsäurehydrazid (E I 150).  
 — sulfonzimtsäurenitril (H 439).  
 — toluylsäure 242.  
**Methoxynitro-benzoylmandelsäurenitril** (H 411).  
 — benzyloxyphenylessigsäurenitril (H 411).  
 — naphthylacrylsäure 222.  
 — naphthylacrylsäureäthylester 222.  
 — phenylsulfonzimtsäurenitril 299.  
**Methoxyoximinophenylessigsäure** (H 951).  
**Methoxyoxo-dimethyltetrahydronaphthalin-essigsäure** 693.  
 — dimethyltetrahydronaphthalinpropionsäure 694.  
 — methoxyphenylbutylendicarbonsäuredimethylester (H 1046).  
 — methylcyclohexenyldenessigsäure (H 457).  
**Methoxyoxy-äthylpropylbenzoesäure** (E I 211).  
 — methoxydimethylbenzoyloxydimethylbenzoesäure 286 (H 431).  
 — methylbenzonitril 276.  
 — naphthoylbenzoesäure (H 1011).  
 — phenylpropionsäure (E I 206).  
 — phenylpropionsäuremethylester (E I 206).  
 — phenylzimtsäure (E I 222).  
**Methoxyphenacyl-glykolsäureureid** (H 1002).  
 — isohydantoinensäure (H 1002).  
 — malonsäure (E I 503).  
 — oxybenzoesäure (H 395).  
 — tartronsäureureid (H 1039).  
 — tartronursäure (H 1039).  
 — zimtsäure (E I 476).  
**Methoxyphenanthrencarbonensäure** (H 365, 366).  
**Methoxyphenoxy-benzaminozimtsäure** 678.  
 — benzoesäure 94 (H 67, 380, 386; E I 28).  
 — benzonitril 102.  
**Methoxyphenoxy-methyl-mandelsäure** 283.  
 — mandelsäureamid 283.  
 — mandelsäuremethylester 283.  
 — mandelsäurenitril 283.  
 — salicylsäure (H 421).  
**Methoxyphenoxy-zimtsäure** 179 (H 301, 438; E I 214).  
 — zimtsäureäthylester (H 302; E I 214).  
 — zimtsäureamid (H 303; E I 214).  
 — zimtsäuremethylester (H 439).  
 — zimtsäurenitril (H 303).  
**Methoxyphenyl-acetoncyanhydrin** 287.  
 — acetonitril 112, 113 (H 188, 191; E I 90).  
 — acetylbuttersäure (H 961).  
 — äthylidenmalonsäuremethylesternitril (H 523).  
 — benzoyläthylmalonsäuredimethylester (E I 508).  
 — benzylacrylsäure 234.

- Methoxyphenyl-benzylacrylsäureäthylester** 235.
- benzylacrylsäuremethylester 235.
  - benzylglykolsäure 314 (E I 218).
  - bernsteinsäure 357.
  - bernsteinsäuredimethylester 358.
  - bisnitrobenzoyloxymethylphenylpropionsäuremethylester (E I 268).
  - bisoxycarbomethoxynaphthylmetban (E I 288).
  - bisoxymethylphenylpropionsäure (E I 268).
  - brenztraubensäure 677, 678 (H 956; E I 463).
  - brenztraubensäureäthylester (E I 463).
  - brenztraubensäureäthylestersemicarbazon (E I 463).
  - brenztraubensäureoxim 678.
  - butadiencarbonsäure 195; Derivate s. bei Methoxycinnamylidenessigsäure.
  - butadiencarbonsäure 364.
  - buttersäure 164.
  - chlorstyrylcyclohexenoncarbonsäureäthylester 715.
- Methoxyphenylcyan-benzylsulfon** (E I 104).
- crotonsäuremethylester (H 523).
  - cyclohexanon 694 (H 968).
  - phenylacrylsäurenitril (H 532).
  - propionsäure 358.
- Methoxyphenyl-cyclohexandioncarbonsäureäthylester** (H 1005).
- dihydroresorcylsäureäthylester (H 1005).
  - diphenylenessigsäure (E I 172).
- Methoxyphenylessigsäure** 112, 113 (H 188, 190, 195, 200; E I 82, 83, 84, 85, 87).
- Methoxyphenylessigsäure-äthylester** 113 (H 202; E I 82, 83, 88).
- amid 117 (H 191; E I 86, 89).
  - chlorid (E I 83, 89).
  - methylester 120 (H 191, 202; E I 85, 88).
  - nitril 112, 113 (H 188, 191; E I 90).
- Methoxyphenyl-fluorencarbonsäure** (E I 172).
- glutarsäure 359.
  - glutarsäurediäthylester 359.
  - glutarsäuredihydrazid 359.
  - glutarsäuredimethylester 359.
  - glyoxylsäure 675 (H 950; E I 459).
  - glyoxylsäureamid (H 951).
  - glyoxylsäuremethylester 675.
  - glyoxylsäurenitril 674, 675 (H 950, 951; E I 459).
  - glyoxylsäureoxim (H 951).
  - hexadienolncarbonsäure 735 (E I 491).
  - hexadienolncarbonsäuremethylester 736.
  - hexatrien, polymeres 219.
  - hexatriencarbonsäure 219.
  - hexencarbonsäure 193.
  - hydrozimtsäure 228 (H 348).
  - isobuttersäure 166 (H 289; E I 118).
  - isobuttersäurechlorid (E I 118).
  - isobutyrylbuttersäure (H 962).
  - isonitroacetonitril 113.
  - isopropyladipinsäure 361.
  - itaconsäurediamid (H 523).
  - mercaptozimtsäure (E I 134).
  - mercaptozimtsäureäthylester (E I 134).
- Methoxyphenyl-methoxystyrylcyclohexenon-carbonsäureäthylester** 744.
- naphthylcyanpropionsäure (H 534).
  - naphthylisobornsteinsäure 375.
  - naphthylisobornsteinsäurenitril (H 534).
  - naphthylpropionsäure 243 (H 367).
  - oxycymylacetonitril 316.
  - oxynaphthylessigsäure (E I 224).
  - oxystyrylcyclohexenoncarbonsäureäthylester 744.
  - propantricarbonsäuretriäthylester 411.
  - propiolsäure 195 (H 324).
  - propiolsäureäthylester 195.
  - propiolsäurechlorid 195.
  - propionamid 145, 146 (H 246; E I 107).
- Methoxyphenylpropionsäure** 145, 146, 159 (H 241, 245, 258, 259; E I 105, 106, 109).
- Methoxyphenylpropionsäure-äthylester** 146.
- amid 145, 146 (H 246; E I 107).
  - chlorid (H 246).
  - hydrazid (H 242).
  - methylester 143, 145 (H 242, 246; E I 105, 109).
  - nitril (E I 107).
- Methoxyphenyl-propionylchlorid** 145.
- styrylcyclohexanondicarbonsäuredimethylester 762.
  - sulfondibenzylessigsäurenitril (H 351).
  - sulfondibenzylthioessigsäureamid (H 351).
  - sulfonoxynaphthylacrylsäurenitril 313.
  - sulfonzimtsäurenitril (H 439).
  - tartronsäuredimethylester (H 558).
  - thioacetylameisensäure 679 (E I 464).
  - thioessigsäurediäthylamid 113.
  - thioessigsäuredimethylamid 113.
  - thiosalicylsäure 71.
  - tolylisobornsteinsäure 373.
  - tolylpropionsäure 229.
  - tricyanäthan 410, 411.
  - zimtsäure (H 356, 357, 358; E I 159, 160); s. a. Methylätherphenylcumarsäure, Methylätherphenylcumarsäure.
  - zimtsäurenitril 233 (H 359; E I 160).
- Methoxy-phthalonsäure** (H 1019).
- phthalsäure 352 (H 498, 499; E I 255).
  - phthalsäuredimethylester (H 498, 500; E I 255).
  - propenylphenoxyethylbenzamid (H 240).
  - propenylphenoxyethylbenzoesäure (H 239).
  - propenylphenoxyethylbenzonitril (H 240).
  - propionylloxymethylzimtsäure (H 440).
  - propylxybenzoesäure (H 395).
  - salicylsäure 249, 252 (H 376, 379, 385; E I 174, 177, 181, 186).
  - salicylsäureäthylester (E I 178).
  - salicylsäuremethylester 252 (H 376, 381, 386; E I 174, 178, 182).
  - stillbencarbonsäure (H 356, 357, 358; E I 159, 160).
  - stillbencarbonsäureamid (E I 160).
  - stillbencarbonsäurenitril 233 (H 359; E I 160).
  - styrylessigsäure 187 (H 306).

**Methoxy-terephthalsäure** (H 505).  
 — terephthalsäuredimethylester (H 506).  
 — tetracarbäthoxy-cyclohexadienylsäure-  
 äthylester 418.  
 — tetrachloräthylbenzoesäure 161.  
 — tetraloesäure 301.  
 — tetramethylen-cyclopropandicarbon-säure  
 330.  
 — thiobenzamid (H 187).  
 — thiobenzoesäure 110.  
 — thiobenzoesäureäthylester (H 134).  
 — thionhydrozimtsäure 679 (E I 464).  
 — tolunitril 128, 129, 133, 142 (vgl. H 231).  
 — tolylsäure 128, 132, 133, 134, (H 214,  
 215, 218, 222, 225, 228; E I 96, 97, 98);  
 s. a. Methoxymethylbenzoesäure.  
 — tolylhydrozimtsäure 229.  
 — tolylsulfonzimtsäurenitril 299 (H 439).  
 — trichloracetylbenzamid 58.  
 — trichloroxyäthylbenzoesäure 284.  
 — trimesinsäure (H 581).  
 — trimesinsäuretrimethylester (H 581).  
 — trimethylbicyclopentancarbon-säure  
 (H 31).  
 — trimethylcyclohexadiencarbon-säureäthyl-  
 ester (E I 18).  
 — trinitrophenoxybenzoesäure (H 395).  
 — triphenylacetonitril 243 (vgl. E I 170).  
 — triphenylsäure 243 (H 367, 368).  
 — triphenylsäuremethylester (H 367,  
 368).  
 — triphenylsäurenitril 243 (vgl. E I 170).  
 — triphenylmethylferrocyanid 243.  
 — uvitinsäure (H 513).  
**Methoxylimtsäure** 174, 175, 178, 179 (H 289,  
 292, 295, 298; E I 122, 125, 128, 129);  
 s. a. Methyläthercumarsäure, Methyl-  
 äthercumarsäure.  
**Methoxylimtsäure-äthoxyphenylester** 181.  
 — äthylester 174, 180 (H 299; E I 130).  
 — amid (H 299; E I 130).  
 — anhydrid 181.  
 — butylester 180.  
 — carvacrylester 181.  
 — dibromid 146 (H 246, E I 107); s. a. Di-  
 brommethoxyhydrozimtsäure.  
 — eugenylester 181.  
 — methoxyphenylester 181.  
 — methylester 174, 175, 178 (H 291, 293, 295,  
 301; E I 123, 126, 128, 133).  
 — naphthylester 181.  
 — nitril 182 (H 303; E I 131).  
 — phenacylester 181.  
 — phenacylesteroxim 181.  
 — phenylester 180.  
 — thymylester 181.  
 — tolylester 181.  
**Methylacetyl-anisamid** 101.  
 — benzoylpropionsäureäthylester (H 822).  
 — cyclohexancarbon-säureäthylester  
 (H 618).  
 — cyclohexanoncarbon-säureäthylester  
 (H 795; E I 389).  
 — cyclopentancarbon-säureäthylester (H 615).  
 — cyclopentanoldicarbon-säure 745.

**Methylacetyl-cyclopropancarbonsäure** 422  
 (H 606).  
 — naphthindenchinoncarbon-säureäthylester  
 (H 889).  
 — phenylbittersäure 496.  
 — phthalylcyclopentadiencarbon-säureäthyl-  
 ester (H 889).  
 — salicylsäure (E I 466).  
**Methyläther-acetylgentisinsäuremethylester**  
 (E I 182).  
 — acetylprotocatechusäuremethylester  
 (E I 189).  
 — äthyläthernitronoropiansäure 721.  
 — allylsalicylsäure (E I 139).  
 — benzilsäure 224 (vgl. E I 152).  
 — benzilsäurechlorid 225.  
 — benzilsäuremethylester (E I 152).  
 — benzoylgentisinsäuremethylester  
 (E I 182).  
 — benzoylprotocatechusäuremethylester  
 (E I 189).  
**Methylätherbrom-cumarsäure** 176, 178  
 (H 293; E I 129).  
 — gentisinsäure (H 387).  
 — nitrocumarsäure (H 300).  
 — nitrohydrocumarsäure (H 244).  
 — nitrosalicylsäure (H 121).  
 — salicylsäure 63 (H 108).  
 — salicylsäuremethylester (H 108).  
**Methyläthercarbomethoxy-gentisinsäure-  
 methylester** (E I 183).  
 — orsellinsäure 273 (E I 201).  
 — orsellinsäuremethylester (E I 202).  
 — protocatechusäurechlorid (E I 191).  
 — resorcylsäuremethylester (E I 178).  
**Methyläther-chlormandelsäure** (E I 92).  
 — chlornitrosalicylsäurenitril (H 120).  
 — chlornoropiansäure (H 995).  
 — chlorsalicylsäure 61, 62 (H 103).  
 — cochenillesäure (E I 286).  
 — cochenillesäuredimethylester (H 582).  
 — cochenillesäuremethylester 410 (E I 286).  
 — cochenillesäuretrimethylester (H 582).  
 — cumarsäure 175 (H 292; E I 125).  
 — cumarsäureäthylester (E I 126).  
 — cumarsäureamid (E I 126).  
 — cumarsäuremethylester 175 (H 293;  
 E I 126).  
**Methyläthercumarsäure** 174, 178, 179 (H 289,  
 295, 298; E I 122, 128, 129).  
**Methyläthercumarsäure-** s. a. Methoxylimt-  
 säure-  
**Methyläthercumarsäure-äthylester** 174, 180  
 (H 299; E I 130).  
 — amid (H 291, 299; E I 124, 130).  
 — chlorid 181 (H 299).  
 — methylester 174, 178 (H 291, 295, 299;  
 E I 123, 128, 130).  
 — nitril 175 (E I 131).  
**Methyläther-desmotropoantonigsäure**  
 (H 322).  
 — desmotropoantonigsäuremethylester  
 (H 323).  
 — diacetyl-gallussäuremethylester  
 (E I 243).

- Methylätherdibrom-cumarsäure** 178.  
 — hydrocumarsäure 144, 146 (H 243, 246; E I 106, 107).  
 — hydrocumarsäureäthylester 146 (H 243, 247).  
 — iridinsäure (H 493).  
 — melilotsäure 144 (H 243; E I 105).  
 — salicylsäure (H 110; E I 49).  
 — salicylsäuremethylester (H 110).  
**Methyläther-dicarbonmethoxygallolylchlorid** 346.  
 — dicarbonmethoxygallussäure 341.  
 — dicarbonmethoxygallussäuremethylester (E I 243).  
 — dichlorosalicylsäure (H 105).  
 — diiodcumarsäure (E I 132).  
 — diiodcumarsäureäthylester (E I 132).  
 — diiodcumarsäuremethylester (E I 132).  
**Methylätherdinitro-cumarsäure** (H 294, 296).  
 — salicylsäure (H 122).  
 — salicylsäureäthylester (H 123).  
 — salicylsäuremethylester (H 123).  
 — salicylsäurenitril 70 (H 124; E I 53).  
**Methyläther-diorsellinsäure** 274 (H 416; E I 203).  
 — diresorcylsäuremethylester 253.  
 — gallussäure 340 (H 480; E I 230).  
 — gallussäuremethylester 336 (H 484).  
 — gentisinsäure (H 385; E I 181).  
 — gentisinsäuremethylester (H 386; E I 182).  
 — homokaffeesäure (H 440).  
 — hydrocumarsäure 143, 145 (H 241, 244, 245; E I 105, 106).  
 — hydrocumarsäureamid (H 246; E I 107).  
 — hydrocumarsäurechlorid (H 246).  
 — hydrocumarsäurehydrazid (H 242).  
 — hydrocumarsäuremethylester (H 242, 246; E I 105).  
 — iridinsäure (H 492).  
 — iridinsäuremethylester (H 493).  
 — kaffeesäure 294 (H 436, 437; E I 212).  
 — kaffeesäuremethylester (H 438).  
 — kresotinsäure (H 222, 228, 234; E I 96, 98).  
 — kresotinsäureamid 132, 136 (H 230).  
 — kresotinsäuremethylester (H 235).  
 — kresotinsäurenitril (H 231).  
 — lecarbonsäure 274 (H 416; E I 203).  
**Methyläthermandelsäure** (H 195, 200; E I 84, 85, 87).  
**Methyläthermandelsäure-äthylester** (H 202; E I 88).  
 — amid 117 (E I 86, 89).  
 — chlorid (E I 89).  
 — methylester 120 (H 202; E I 85, 88).  
 — nitril (E I 90).  
**Methyläthermethylphenyl-cumarinsäure** (H 362; E I 165).  
 — cumarinsäureamid (E I 165).  
 — cumarinsäuremethylester (E I 165).  
 — cumarsäure (H 362; E I 165).  
 — cumarsäureamid (E I 165).  
**Methyläthernitro-cumarinsäure** 177 (H 294; E I 127).  
 — cumarinsäureäthylester (E I 127).  
**Methyläthernitro-cumarinsäuremethylester** (H 294; E I 127).  
 — cumarsäure 177 (H 294, 299; E I 127, 132).  
 — cumarsäureäthylester (H 300; E I 127, 132).  
 — cumarsäuremethylester 177 (H 294; E I 127).  
 — gentisinsäure (E I 184, 185).  
 — norhemipinsäure (H 549; E I 275).  
 — norhemipinsäuredimethylester (E I 275).  
 — noropiansäure 721 (H 996).  
 — noropiansäuremethylester 721.  
 — noropiansäureoxim (H 997).  
 — salicylsäure 66, 67, 68 (H 117; E I 50, 51).  
 — salicylsäureamid (H 119).  
 — salicylsäuremethylester (E I 50, 52).  
 — salicylsäurenitril 68 (H 119, 120; E I 52).  
**Methyläther-norhemipinsäure** 381 (H 543; E I 274).  
 — noropiansäure (H 990).  
 — noropiansäureäthylester (H 994).  
 — orcinicarbonsäure 387.  
 — orsellinsäure 273 (H 413; E I 201).  
 — orsellinsäureäthylester 274 (H 414; E I 202).  
 — orsellinsäuremethylester 273 (H 414; E I 202).  
 — paraorsellinsäure 276 (H 423).  
 — paraorsellinsäuremethylester 276 (H 423).  
**Methylätherphenylcumarinsäure** (H 361; E I 163).  
**Methylätherphenylcumarinsäure-äthylamid** (E I 164).  
 — amid (E I 163).  
 — isoamylamid (E I 164).  
 — methylamid (E I 164).  
 — methylester (H 361).  
**Methylätherphenylcumarsäure** (H 360; E I 163).  
**Methylätherphenylcumarsäure-äthylamid** (E I 163).  
 — äthylester (H 360).  
 — amid (E I 163).  
 — methylamid (E I 163).  
 — methylester (H 360).  
**Methylätherprotocatechusäure** 261 (H 392, 393; E I 187).  
**Methylätherprotocatechusäure-äthylester** 263 (H 397).  
 — amidoxim (H 399).  
 — methylester 263 (H 396; E I 189).  
 — nitril (H 398).  
**Methyläther-resorcylsäure** 252 (H 378, 379; E I 177, 186).  
 — resorcylsäureäthylester (E I 178).  
 — resorcylsäuremethylester 252 (H 381, 405; E I 178).  
**Methyläthersalicylsäure** 39 (H 64; E I 27).  
**Methyläthersalicylsäure-äthylester** 48 (H 74; E I 34).  
 — amid 58 (H 93; E I 45).  
 — amidoxim (H 99).  
 — azid (H 101).  
 — chlorid 55 (H 85; E I 43).  
 — hydrazid 61.  
 — methylester (H 76; E I 36).  
 — methylester 46 (H 71; E I 32).

**Methyläthersalicylsäure-nitril** 60 (H 97).  
 -- phenylester (H 78; E I 38).  
 -- ureid 58.  
**Methyläther-santonigsäure** 194 (H 318, 320, 321).  
 -- sinapinsäure (H 509; E I 257).  
 -- sinapinsäuremethylester 354 (H 509).  
 -- tetrabromdiorsellinsäure (H 418).  
 -- tetrabromhydrocumarsäure (H 244).  
 -- thymotinsäure (H 281; E I 120).  
 -- thymotinsäureäthylester (E I 120).  
 -- thymotinsäureamid (H 281; E I 120).  
 -- thymotinsäurenitril (E I 120).  
 -- tribromhydrocumarsäure 145, 147 (H 243, 247).  
 -- umbellsäure (H 434).  
**Methyläthoxalylindencarbonsäure-äthylester** 615.  
 -- methylester 615.  
**Methyläthoxybenzamid** (H 141).  
**Methyläthyl-benzoylessigsäureäthylester** (H 717).  
 -- benzoylpropionsäure (H 721).  
 -- bicyclopentanontricarbonsäuretrimethylester 656.  
 -- carbinol, Mandelsäureester 116.  
 -- cyanocyclohexandioncarbonsäureäthylester (E I 438).  
 -- cyclobutanoncarbonsäure (H 612).  
 -- cyclobutanontricarbonsäuretriäthylester (H 925).  
 -- cyclohexandiondicarbonsäureäthylester-nitril (E I 438).  
 -- cyclohexanolondicarbonsäurediäthylester (H 1015).  
 -- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 618).  
**Methyläthylcyclopentandiondicarbonsäure-dimethylester** 634.  
 -- dimethylesterdisemicarbazon 635.  
**Methyläthylcyclopentanoncarbonsäure-äthylester** (H 616; E I 296).  
 -- methylester (H 615).  
**Methyläthylcyclopentanontricarbonsäure-trimethylester** 656.  
**Methyläthylon- s. Methylacetyl-.**  
**Methyläthyl-phenylbenzoylbuttersäure** (E I 369).  
 -- salicylsäure 187 (H 275).  
 -- xanthophansäure 661.  
**Methylallyl-benzoylessigsäureäthylester** (H 737).  
 -- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (E I 305).  
 -- cyclopentandioncarbonsäureäthylester 561.  
 -- cyclopentandiondicarbonsäurediäthylester 633.  
 -- cyclopentanoloncarbonsäureäthylester 672.  
 -- cyclopentanoloncarbonsäureäthylester, Chrysanthemumsäureester 673.  
 -- cyclopentanoloncarbonsäureäthylester 561.  
**Methylaminobenzoyl-acrylsäure** (E I 395).  
 -- acrylsäurenitril (E I 396).

**Methylamino-benzoylrotonsäureäthylester** (H 818).  
 -- campherylidenessigsäure (H 798).  
 -- campherylidenessigsäuremethyamid (H 801).  
 -- cyanzimtsäureäthylester (H 862).  
 -- cyanzimtsäuremethylester (H 861).  
 -- methylbicyclopententricarbonsäure-triäthylester 655.  
 -- phenylacrylsäureäthylester (H 679).  
 -- phenylacrylsäuremethyamid (H 680).  
 -- phenylacrylsäurenitril (H 690).  
 -- phenylcyanacrylsäureäthylester (H 862).  
 -- phenylcyanacrylsäuremethylester (H 861).  
 -- zimtsäureäthylester (H 679).  
 -- zimtsäuremethyamid (H 680).  
**Methyl-anisamid** 101.  
 -- anisat 95 (H 159; E I 71).  
 -- anishydroximsäure (H 172).  
 -- anishydroximsäureäthyläther (H 173).  
 -- anishydroximsäureanisat (H 173).  
 -- anishydroximsäurebenzoat (H 173).  
 -- anisoylthioharnstoff (H 166).  
 -- anisoylthioharnstoff (H 166).  
 -- anisylbutyronitril 169.  
**Methylanthrachinon-carbonsäure** 587, 588 (H 837; E I 407).  
 -- carbonsäureäthylester 587.  
 -- carbonsäureamid 588.  
 -- carbonsäureanhydrid 588.  
 -- carbonsäurebromphenylester 588.  
 -- carbonsäurechlorid 588.  
 -- carbonsäuremethylester 587.  
 -- carbonsäurenitril 588.  
 -- carbonsäurephenylester 587.  
 -- dicarbonsäure 644.  
**Methylanthrahydrochinon-carbonsäure** 712.  
 -- carbonsäureamid 712.  
**Methylbenzal- s. a. Methylbenzyliden-.**  
**Methyl-benzalacetessigsäureäthylester** (H 736).  
 -- benzalbisacetessigester (H 1028).  
 -- benzaldehydcyanhydrin 161 (E I 116).  
 -- benzhydroximsäureanisat (H 169).  
 -- benzilcarbonsäure 581.  
 -- benzilsäure (E I 156).  
 -- benzochinoncarbonsäurediphenylmethid 550.  
 -- benzolisobuttersäureoxalylsäure (H 872).  
**Methylbenzophenon-carbonsäure** 524, 525, 527, 528 (H 759, 761; E I 361).  
 -- carbonsäureäthylester (H 759).  
 -- carbonsäureamid (H 760, 761).  
 -- carbonsäurechlorid (H 759, 761).  
 -- carbonsäuremethylester 524, 527 (H 759, 761).  
 -- dicarbonsäure 619 (H 885).  
 -- dicarbonsäuredimethylester 619.  
**Methylbenzoyl- s. a. Toluyll-.**  
**Methylbenzoyl-acetessigsäuremethylester** 572.  
 -- acetiminöäthyläther (E I 322).  
 -- acetiminomethyläther (E I 321).  
 -- acetiminophenyläther (E I 322).  
 -- acrylsäure 503 (H 733).  
 -- benzoyloxybenzamid (H 95).  
 -- buttersäure (E I 340).



- Methylbenzoyl-buttersäureäthylester** (H 717).
- carboxybenzoylbenzoesäure 648 (H 922).
  - cyclopropancarbonsäure und Derivate (H 737).
  - essigsäure (H 701).
  - essigsäureäthylester 485 (H 701; E I 333).
  - essigsäurementhylester (E I 333).
  - essigsäuremethylester 485.
  - essigsäurenitril (H 701).
  - hydrozimtsäureäthylester 533.
  - isobornsteinsäuremethylesternitril (H 869).
  - isobornsteinsäurenitril (H 869).
  - lävulinsäureäthylester (H 822).
  - malonsäurediäthylester (E I 420).
  - oxybenzamid (H 94).
  - phthalsäure 619.
  - propionsäure 490 (H 711).
  - salicylamid 58 (H 93, 94).
  - valeriansäure 495 (E I 341).
  - valeriansäuresemicarbon 495.
- Methylbenzyl- s. a. Tolubenzyl-.**
- Methylbenzyl-acetessigsäureäthylester** (H 717; E I 340).
- benzoylessigsäureäthylester 533 (H 769).
  - cyclohexanoncarbonsäureäthylester urd dessen Semicarbon (H 740).
  - glykolsäure (H 270).
  - glyoxylsäure (E I 335).
  - glyoxylsäureoxim (H 703).
  - heptandioncarbonsäureäthylester 573.
- Methylbenzylid- n. s. a. Methylbenzal-.**
- Methylbenzyliden-brenztraubensäure** 504.
- desyldenbernsteinsäure (H 892).
- Methylbenzyl-ketoncarbonsäure** 487 (H 702).
- propionyllessigsäureäthylester (H 721).
  - salicylsäure (H 349).
  - sulfidcarbonsäure (H 219).
- Methylbicyclo-butanoltricarbonsäure** 404.
- nonadienoncarbonsäure (H 714).
  - octadienoncarbonsäure (H 708).
  - octandioncarbonsäureäthylester 562.
  - pentanoncarbonsäure 434.
  - pentanondicarbonsäuremethylester 598.
  - pentanontricarbonsäuredimethylester 654.
  - pentanontricarbonsäuretriäthylester 655.
  - pentanontricarbonsäuretrimethylester 654.
  - pentenoldicarbonsäuremethylester 598.
  - pentenoltricarbonsäuredimethylester 654.
  - pentenoltricarbonsäuretriäthylester 655.
  - pentenoltricarbonsäuretrimethylester 654.
- Methylbismethoxybenzoylisothioharnstoff** (H 166).
- Methylbrom- s. a. Brommethyl-.**
- Methylbrom-cumarinsäure** 176.
- cumarsäure 176, 178 (H 293; E I 129).
  - oxybenzoylbenzoesäure 705.
  - phenylbenzoyläthylmalonsäuredimethylester 624.
  - phenylbrombenzoyläthylmalonsäuredimethylester 624.
  - phenylmethoxybenzoyläthylmalonsäuredimethylester 760.
- Methylbutanol, Anthrachinoncarbonsäureester** 584; Campheressigsäureester 447; Campherylidenessigsäureester 450.
- Methylbutenol, Campheressigsäureester** 447; Campherylidenessigsäureester 450.
- Methylbutinol, Campheressigsäureester** 447; Campherylidenessigsäureester 450.
- Methylbutyl-benzoylacrylsäure** (H 739, 740).
- cyclohexanoleessigsäureäthylester (E I 14).
  - Methylbutyrylphenyleessigsäure (H 721).
  - Methylcampher-carbonsäure (H 650).
  - carbonsäureäthylester (H 650).
  - carbonsäuremethylester (H 650; E I 310).
  - carbonsäurenitril (H 650).
  - oxalsäure (H 948).
  - oxalsäureäthylester (H 948).
- Methylcamphocarbonsäure** (H 650).
- camphocarbonsäuremethylester (H 650; E I 310).
  - camphocarbonsäurenitril (H 38).
  - camphoformenamincarbonsäure (H 798).
  - camphoformenamincarbonsäuremethylester amid (H 801).
  - carbäthoxyphenoxycyessigsäureäthylester (E I 99).
  - carbomethoxyorsellinsäure 273 (E I 201).
- Methylcarboxy-anthrachinonylsulfid** (E I 495).
- benzoylameisensäure (H 864).
  - benzoylanthrachinon 631.
  - benzoylnaphthalin (E I 380).
  - benzoyltetrahydronaphthalin 544.
  - benzoyltetralin 544.
  - benzylecyclopropanolcarbonsäurelacton 577.
  - benzylkton 487 (H 702).
  - phenoxyessigsäure (E I 96, 99, 100).
- Methylcarboxyphenyl-glyoxylsäure** (H 864).
- phosphat 44.
  - phosphorsäure (H 222, 229, 235).
  - selendibromid 111.
  - selenid 111.
  - selenoxyd 111.
  - sulfon 87.
  - sulfoxyd 87.
  - thioglykolsäure 137 (H 237).
- Methylchlor- s. a. Chlormethyl-.**
- Methylchlorcyanphenylsulfid** 77.
- Methylchlorformylphenyl-metaphosphat** (H 230, 236).
- metaphosphit (H 223, 230, 236).
  - phosphorsäuredichlorid (H 223, 230, 236).
  - phosphorsäuretetrachlorid (H 223).
- Methylchlor-oxybenzoylbenzoesäure** 705.
- phenylcyclohexanonldicarbonsäurediäthylester (H 1026).
  - phenylcyclohexanonldicarbonsäurediäthylester (H 877).
  - thiosalicylsäure 77 (H 133).
- Methyl-cinnamoylameisensäure** 504.
- cinnamoylmalonsäurediäthylester (E I 421).
  - cochenillesäuremethylester 410 (E I 286).
  - cumarinsäure 175 (H 292; E I 125).
  - cumarinsäure, Derivate 188 (H 311).

- Methyl-cumarinsäuremethylester** 175 (H 293; E I 126).  
 — **cumarinsäure** 174, 178, 179, 187, 189 (H 289, 295, 298, 311, 312; E I 122, 128, 129, 137, 138).  
 — **cumarinsäure, Derivate** 187, 188 (H 310, 311, 312; E I 137, 138); s. a. bei Methoxyzimtsäure, Methyläthercumarinsäure.  
 — **cumarinsäureäthylester** 174, 180 (H 299).  
 — **cumarinsäurechlorid** 181 (H 299).  
 — **cumarinsäuremethylester** 174, 178, 188 (H 291, 295; E I 123, 128).  
 — **cumarinsäurenitril** 175, -182 (E I 131).
- Methylcyan-anthrachinon** 588.  
 — **benzophenoncarbonsäure** 619.  
 — **benzophenoncarbonsäuremethylester** 619.  
 — **benzylalkohol** 163.  
 — **benzylketon** 485 (H 699; E I 332).  
 — **benzylselenid** (H 220).  
 — **benzylsulfid** (H 219).  
 — **campher** (H 38, 650).  
 — **cyclohexanol** 8.  
 — **cyclohexanon** 423.  
 — **cyclohexanonimid** 423.  
 — **cyclohexanonoxim** 423, 424.  
 — **cyclohexanonsemicarbazon** 423.  
 — **cyclopentanon** (H 604).  
 — **cyclopentanoncarbonsäureäthylester** (H 847, 848).  
 — **hydrindon** (H 734).  
 — **phenoxypropionsäure** (E I 100).
- Methylcyclo-butanoncarbonsäure** (H 600).  
 — **butanonessigsäureäthylester** 422.  
 — **butanontricarbonsäuretriäthylester** (H 924).  
 — **hexadienolcarbonsäure** (H 632).  
 — **hexadienoldicarbonsäurediäthylester** (H 852).  
 — **hexandiolessigsäure** (H 372).
- Methylcyclohexandion-carbonsäureäthylester** 557 (H 794 Z. 1 v. o.).  
 — **carbonsäureessigsäurediäthylester** 634.  
 — **carbonsäureessigsäurediäthylestersemicarbazon** 634.  
 — **carbonsäuremethylester** 557.  
 — **dicarbonsäurediäthylester** 633, 634 (H 898).  
 — **dicarbonsäurediäthylestersemicarbazon** 634.  
 — **dicarbonsäuredimethylester** 634.
- Methylcyclohexanglykolsäure** (H 14).  
**Methylcyclohexanol-bernsteinsäure** (E I 230).  
 — **buttersäure** (H 26).  
 — **carbonsäure** 7, 8 (H 8, 9, 10, 11, 12; E I 6, 7).  
 — **carbonsäureäthylester** (E I 7).  
 — **carbonsäureamid** (H 10).  
 + **carbonsäureisobuttersäuredinitril** (H 463).  
 — **carbonsäurenitril** 7, 8 (H 10; E I 6).  
 — **essigsäure** 9 (H 13, 14; E I 8).  
 — **essigsäureäthylester** 9 (H 14; E I 8).  
 — **essigsäuremethylester** (H 13).  
 — **fumarsäure** (E I 231).  
 — **isobuttersäureäthylester** (H 26).  
 — **isovaleriansäure** (H 26).  
 — **malonsäure** 328.
- Methylcyclohexanolmalonsäurediamid** 328.  
**Methylcyclohexanon-carbonsäure** 671.  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 1013; E I 500).  
 — **tricarbonsäureessigsäuretetraäthylester** (H 1051).  
**Methylcyclohexanol-propionsäure** 11 (H 18, 19; E I 11).  
 — **propionsäureäthylester** 11 (H 18, 19).  
**Methylcyclohexanoncarbonsäure** (H 607, 608, 609; E I 293, 294).  
**Methylcyclohexanoncarbonsäure-äthylester** (H 607, 608, 609; E I 293, 294).  
 — **äthylesteroxim** (H 607).  
 — **äthylestersemicarbazon** (H 607, 608).  
 — **essigsäureäthylester** 596.  
 — **essigsäurediäthylester** 596 (H 849).  
 — **essigsäurediäthylestersemicarbazon** (H 849).  
 — **nitril** 423.  
 — **oxim** (H 607, 608, 609).  
 — **semicarbazon** (H 607, 609).
- Methylcyclohexanon-cyanessigsäure** 595.  
 — **cyanessigsäureäthylester** 595.  
 — **cyanessigsäureäthylestersemicarbazon** 595.  
 — **cyanessigsäuremethylester** 595.  
 — **cyanessigsäuremethylestersemicarbazon** 595.  
 — **cyanhydrin** 7, 8 (H 10; E I 6).  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 848).  
 — **dicarbonsäurediäthylestersemicarbazon** (H 848).  
 — **essigsäure** 425.  
 — **essigsäureäthylester** 425 (H 613).  
 — **essigsäureäthylestersemicarbazon** 425 (H 613).  
 — **essigsäuresemicarbazon** 425.  
 — **isobuttersäure** (H 625).  
 — **isovaleriansäure** (H 628).  
 — **malonamidsäure** 595.  
 — **malonsäure, Derivate** 595.  
 — **oxalylsäure** (H 794).  
 — **oxalylsäureäthylester** 558 (H 794).  
 — **propionsäure** (H 618).
- Methylcyclohexan-spirocyclopentanoncarbonsäure** 446.  
 — **spirodicyclopentenoldicarbonsäure** 603.  
 — **tartronsäure** (H 460).  
 — **triondicarbonsäurediäthylester** 409.
- Methylcyclo-hexendioldicarbonsäurediäthylester** (H 1013; E I 500).  
 — **hexendioncarbonsäureäthylester** (E I 389).  
 — **hexenolcarbonsäure** (H 30).  
 — **hexenoloncarbonsäure** (H 946).
- Methylcyclohexanon-aldoximdicarbonsäure-diäthylester** 635.  
 — **carbonsäure** (H 632).  
 — **carbonsäureäthylester** (H 631, 632; E I 300).  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 852).  
 — **dicarbonsäurediäthylestersemicarbazon** (H 852).  
 — **essigsäuremethylester** (E I 301, 302).
- Methylcyclohexenylbenzoyl-cyanpropionsäureäthylester** (H 878).  
 — **isobernsteinsäureäthylesternitril** (H 878).

- Methylcyclohexenylphenacyl-cyanessigsäure-äthylester** (H 878).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 878).  
**Methylcyclohexyl-cyclobutanolondicarbon-säure** 746 (E I 501).  
 — glykolsäure (H 14).  
 — glyoxylsäure und Derivate (E I 295).  
 — tartronsäure (H 460).  
**Methylcyclo-pentadienoldicarbon-säureäthyl-ester** 556.  
 — pentadienoldicarbon-säurediäthylester 633 (H 898 Z. 1 v. o.).  
 — pentadienoltricarbon-säuredimethylester 654.  
 — pentadienoltricarbon-säuretriäthylester 655.  
 — pentadienoltricarbon-säuretrimethylester 654.  
 — pentandiolisobuttersäurenitril (E I 173).  
 — pentandioncarbon-säureäthylester 556.  
 — pentandiondicarbon-säurediäthylester 633 (H 898 Z. 1 v. o.).  
 — pentanolcarbon-säure (H 6, 7; E I 5).  
 — pentanolcarbon-säureisobuttersäure-diäthylester (E I 231).  
 — pentanolessigsäure (H 12).  
 — pentanolisobuttersäure (H 22).  
 — pentanoloncarbon-säureäthylester 670.  
 — pentanoloncarbon-säureäthylester, Chry-santhemumsäureester 671.  
 — pentanolondicarbon-säurecyclohexanspiran 746.  
**Methylcyclopentanoncarbon-säure** (H 604, 605; E I 292, 293).  
**Methylcyclopentanoncarbon-säure-äthylester** 422 (H 604, 605; E I 292, 293).  
 — äthylesteroxim (H 605).  
 — äthylestersemicarbazon 422 (H 604; E I 292, 293).  
 — isobutylester (H 606).  
 — methylester (H 603, 604, 605).  
 — methylesteressigsäureäthylester (H 849).  
 — methylestersemicarbazon (H 603, 605).  
 — nitril (H 604).  
 — nitrilsemicarbazon (H 604).  
 — oxim (H 604; E I 292, 293).  
 — propylester (H 606).  
 — semicarbazon (H 604, 605; E I 292, 293).  
**Methylcyclopentanon-dicarbon-säureäthyl-esternitril** (H 847, 848).  
 — dicarbon-säurediäthylester (H 848; E I 411).  
 — essigsäure und Derivate (H 610).  
 — isobuttersäure 429.  
 — isobuttersäuresemicarbazon 429.  
 — isovaleriansäure 433.  
 — oxalylsäureäthylester (E I 388).  
 — tricarbon-säuretriäthylester (H 924; E I 447).  
**Methylcyclo-pentantrionoxalylsäure** (H 901).  
 — pentendiolcarbon-säureäthylester 670.  
 — pentenolcarbon-säure (H 29).  
 — pentenoloncarbon-säureäthylester 556.  
 — pentenoncarbon-säure 434.  
 — pentenoncarbon-säureoxim 435.
- Methylcyclo-pentenonisobuttersäure und Derivate** 438.  
 — propanoldicarbon-säure 325.  
 — propanoxalylsäure (E I 291).  
 — propylglyoxylsäure (E I 291).  
 — propylglyoxylsäuresemicarbazon (E I 292).  
**Methyl-desoxybenzoincarbon-säure** (H 765, 766; E I 363).  
 — desylvaleriansäure (E I 369).  
 — dianisoylisothioharnstoff (H 166).  
 — dibenzoylbenzoldicarbon-säure (H 922; E I 445).  
 — dibenzoylessigsäureäthylester (H 833).  
 — dibenzoylisophthalsäure (H 922; E I 445).  
 — dibenzoylsalicylamid (H 95).  
 — dibromcumarsäure 178.  
 — dibromhydrocumarsäure 144, 146 (H 243; 246; E I 105, 107).  
 — dibromisoomylsalicylsäure (H 287).  
 — dibrommclilotsäure 144 (H 243; E I 105).  
**Methyldicarboxy-mandelsäure** 411.  
 — phenylglyoxylsäure 659.  
 — phenylglyoxylsäuredimethylester 659.  
 — phenylglyoxylsäuretrimethylester 659.  
**Methylidichlormethylcyclohexadienol-essig-säure** (E I 18).  
 — propionsäure 24.  
**Methyl-dicyanbenzophenon** 619.  
 — dihydroresorcylsäureäthylester (H 794 Z. 1 v. o.).  
 — dihydroresorcylsäuremethylester 557.  
 — diketohydrindencarbon-säureäthylester (H 825; E I 399).  
 — dimethylbenzoylbenzoesäure 533.  
 — dioxy-carbomethoxyphenylketazin (H 1001).  
 — diphenacylcarbon-säure (H 834).  
**Methylidiphenyl-äthercarbon-säure** 40 (H 66).  
 — benzoylfulgensäure (H 892).  
 — carbinolcarbon-säure (H 349).  
 — disulfidcarbon-säure 88.  
**Methylidiphenylbrenztraubensäureäthyl-ester** (H 778).  
**Methylidiphenyl-hydracrylsäure** (E I 156).  
 — hydracrylsäureäthylester 229 (E I 157).  
 — milchsäure 228.  
 — milchsäureäthylester 228.  
 — sulfidcarbon-säure (H 128; E I 55).  
 — sulfoncarbon-säure (H 128).  
 — sulfoncarbon-säuremethylester (H 131).  
 — sulfoxydicarbon-säure (E I 55).  
**Methylidialicylamid** 58.  
**Methylenbicyclooctandiontetracarbon-säure-tetramethylester** 668.  
**Methylenbis-anisamid** (H 165).  
 — benzoylbrenztraubensäureäthylester 664.  
 — benzoylessigsäurediäthylester (H 916).  
 — benzoyloxybenzamid (H 94).  
 — benzoylsalicylamid (H 94).  
 — indenoncarbon-säure 647.  
 — indoncarbon-säure 647.  
 — indoncarbon-säurediäthylester 647.  
 — oxynaphthoesäure s. Methylenedioxy-naphthoesäure.

- Methylenbissalicylamid (H 90).  
 Methylenecampher-äthyllessigsäure 452.  
 — allylessigsäure 497.  
 — benzyllessigsäure 517.  
 — bernsteinsäure 604.  
 — butyllessigsäure 453.  
 — essigsäureäthylester 451 (E I 312).  
 — isobutyllessigsäure 453.  
 — methyllessigsäure 452.  
 — propionsäure 452.  
 — propyllessigsäure 452.  
 Methylen-digallamid (H 595).  
 — digallussäure (H 594).  
 — dikresotinsäure 398 (H 568; E I 281).  
 — dikresotinsäurediamid 398.  
 — dioxynaphthoesäure 402 (H 575).  
 — diresorcylsäure (H 588).  
 — disalicylsäure 397 (H 566; E I 280).  
 — disalicylsäurediamid 397.  
 — glykoläthyläthersalicylat (H 83).  
 — glykolmethyläthersalicylat 54 (H 83).  
 Methyl-fluorenoxalsäureäthylester 539 (H 778).  
 — fluorenylgyoxylsäureäthylester 539 (H 778).  
 Methylformylphenyllessigsäure-äthylester (E I 336).  
 — äthylestersemicarbazon (E I 336).  
 — semicarbazon (E I 335).  
 Methyl-formylsalicylsäure 681 (E I 464).  
 — fuchsoncarbonsäure 550.  
 — gallussäure 340 (H 480; E I 239).  
 Methylhexyl-carbinol, Anthrachinoncarbon- säureester 584.  
 — carbinolanisat 97.  
 — carbinolmethoxybenzoat 50, 81, 97.  
 — carbinolsalicylat 49.  
 — cyclohexanolondicarbonsäurediäthylester (H 1016).  
 Methylhexylcyclohexanon-carbonsäureäthyl- ester (H 651).  
 — carbonsäureäthylesterbenzoyloxim (H 651).  
 — carbonsäureäthylesteroxim (H 651).  
 — dicarbonsäurediäthylester (H 855).  
 — dicarbonsäurediäthylesterbenzoyloxim (H 856).  
 — dicarbonsäurediäthylesteroxim (H 856).  
 Methylhydrindoncarbonsäure-äthylester 505, 506 (E I 347).  
 — äthylestersemicarbazon 505 (E I 347).  
 — nitril (H 734).  
 Methylimino-benzoylbuttersäureäthylester (H 818).  
 — benzoylpropandicarbonsäurediäthylester (E I 440).  
 — benzoylpropionsäure (E I 395).  
 — benzoylpropionsäurenitril (E I 396).  
 — campherylessigsäure (H 798).  
 — campherylessigsäuremethyramid (H 801).  
 Methylimino-cyanhydrozimtsäureäthylester (H 862).  
 — cyanhydrozimtsäuremethylester (H 861).  
 — hydrozimtsäureäthylester (H 679).  
 — hydrozimtsäuremethyramid (H 680).  
 Methyliminophenyl-cyanpropionsäureäthyl- ester (H 862).  
 — cyanpropionsäuremethylester (H 861).  
 — diacetylcapronsäureäthylester (H 875).  
 — essigsäurenitril (E I 314).  
 — propionsäureäthylester (H 679).  
 — propionsäuremethyramid (H 680).  
 — propionsäurenitril (H 690).  
 Methyliminotriphenylcyclohexanocarbon- säureäthylester (H 984).  
 Methylindencarbonsäure-methylesteroxalyl- säureäthylester 615.  
 — oxalylsäurediäthylester 615.  
 Methyl-indenoxalsäure (H 743).  
 — indenylglykolsäuremethylester (H 326).  
 — indenylgyoxylsäure (H 743).  
 — indonylessigsäure (H 743).  
 Methylisobutyl-cyclohexanolondicarbon- säureäthylester (H 1016).  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 649).  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester, Oxim und Benzoyloxim (H 649).  
 — cyclohexonondicarbonsäurediäthylester (H 854—855).  
 — cyclohexenondicarbonsäurediäthylester, Oxim und Benzoyloxim (H 855).  
 — cyclopentanoncarbonsäureäthylester (H 627—628).  
 Methylisopropenylcyclohexanol-dicarbon- säurenitril (H 463—464).  
 — essigsäure (H 36).  
 Methylisopropenylcyclohexanon-acetessig- säureäthylester (H 801).  
 — carbonsäure (H 637, 639; E I 305).  
 — carbonsäurenitril a. Cyandihydrocarvon.  
 — dicarbonsäuredinitril (H 463—464).  
 — essigsäure (H 649).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 854).  
 — malonsäureäthylesternitril, Oxim (H 854).  
 Methylisopropyl-benzophenoncarbonsäure 534.  
 — benzoylameisensäure (H 719).  
 — benzoylbenzoesäure 534.  
 — benzoylpropionsäure (H 723).  
 — bicyclohexanolelessigsäure 23 (H 37).  
 — bicyclohexanonoxalylsäureäthylester (H 796).  
 — bisbenzoylcarboxymethylendihydro- phenanthren, Diäthylester (E I 447).  
 — cumarsäure (H 317).  
 — cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester (H 900).  
 — cyclohexanolcarbonsäure 13 (E I 13).

- Methylisopropylcyclohexanolessigsäure** 13, 14 (H 27; E I 13).  
 — hexanolessigsäureäthylester 13, 14 (H 27).  
 — hexanolondicarbonssäureäthylester (H 1016).  
 — hexanolpropionsäureäthylester 15.  
 — hexanoncarbonsäure (H 626, 627; E I 299).  
 — hexanoncarbonsäureäthylester (H 626; E I 299).  
 — hexanoncarbonsäurenitril 433.  
 — hexanondicarbonssäure (H 850; E I 412).  
 — hexenoncarbonsäure (H 639; E I 305).  
 — pentanolcarbonsäure 12 (H 23, 24; E I 12).  
 — pentanoncarbonsäure 430 (H 620).  
 — pentanoncarbonsäureäthylester (H 621).  
 — pentanoncarbonsäuremethylester 430.  
 — pentenoncarbonsäure 438.  
 — pentenoncarbonsäuremethylester 438.  
**Methylisopropyl-dibenzalicyclopentanoncarbonsäureäthylester** (H 785).  
 — diphenylcyclopentanoncarbonsäureäthylester (E I 381).  
 — fluorenolcarbonsäure (H 363; E I 166).  
**Methylisopropyliden-cyclohexanolessigsäureäthylester** (H 37).  
 — cyclohexenylacetessigsäure (E I 312).  
**Methylisopropyl-mandelsäure** (H 285).  
 — oxobutylcyclohexencarbonssäure 448.  
**Methylisopropylphenoxy- s. Carvacryloxy-, Thymoxy-.**  
**Methylisopropylphenyl- s. a. Carvacryl-, Thymyl-.**  
**Methylisopropylphenyl-cyclohexanonolondicarbonssäureäthylester** (H 1028).  
 — cyclohexenondicarbonssäureäthylester (H 878).  
 — cyclohexenondicarbonssäureäthylesteroxim (H 878).  
 — glykolsäure (H 285).  
 — glyoxylsäureäthylester 494 (H 720).  
**Methylisopropyl-salicylsäure** 170, 171 (H 280, 282).  
 — salicylsäure, Acetylderivat 171.  
 — salicylsäureacetonylester 170 (E I 120).  
 — salicylsäureäthylester 171 (H 281).  
 — salicylsäureamid 170.  
 — salicylsäuremethylester (H 281, 282).  
 — salicylsäurephenylester 171.  
 — succinylbernsteinsäureäthylester (H 900).  
**Methyl-isothujonoxalsäureäthylester** (E I 391).  
 — kaffeesäure, Derivate (H 440).  
 — ketencarbonssäureäthylester, dimerer 633 (E I 437).  
 — ketencarbonssäuremethylester, dimerer (E I 437).  
 — kohlsäuretriscarbomethoxyoxybenzoesäureanhydrid (E I 236).  
 — malol 203.  
 — mandelsäure 161 (H 263; E I 115); s. a. Methyläthermandelsäure.  
 — mandelsäureamid 117 (E I 86).  
 — mandelsäuremethylester 120 (H 202; E I 85, 88).  
 — mandelsäurenitril 161 (E I 116).  
**Methylmercapto-anthrachinoncarbonsäure** (E I 495).  
 — benzamid 75, 109.  
 — benzoessäure 71, 86, 109 (H 125; E I 54, 68, 80).  
 — benzoessäureäthylester 109.  
 — benzoessäuremethylester 109 (H 130; E I 58).  
 — benzonitril 76, 109 (E I 59, 68, 81).  
 — benzophenoncarbonsäure 704.  
 — benzoylbenzoessäure 704.  
 — benzoylchlorid 75.  
 — benzylcrotonsäuremethylester 191.  
 — carboxymethylmercaptobenzoessäure (H 384; E I 180).  
 — carboxyphenylthioglykolsäure (H 384; E I 180, 185).  
 — diphenyllessigsäuremethylester (E I 154).  
 — methylbenzoessäure 137 (H 219, 237; E I 104).  
 — methylbenzonitril (H 219; E I 104).  
 — phenyldiphenylessigsäure 245.  
 — phenylfluorenolcarbonsäure 245.  
 — salicylsäure 259.  
 — thiobenzamid 78.  
 — triphenyllessigsäure 243.  
 — triphenyllessigsäuremethylester 244.  
 — zimtsäure (E I 128).  
**Methylmethoäthenyl- s. Methylisopropenyl-.**  
**Methylmethoäthyl- s. Methylisopropyl-.**  
**Methylmethoäthylol- s. Methylloxisopropyl-.**  
**Methylmethopropyl- s. Methylisobutyl-.**  
**Methylmethoxy-benzoylisothioharnstoff** (H 166).  
 — benzoylthioharnstoff (H 166).  
 — dimethylphenacylbernsteinsäure 753.  
 — dimethylphenäthylbernsteinsäure 361.  
 — phenylbutyronitril 169.  
 — phenylcyclohexanolondicarbonssäureäthylester (H 1040).  
 — phenylcyclohexanoncarbonsäureäthylester 694.  
 — phenylcyclohexenondicarbonssäureäthylester (H 1029).  
 — phenylhydracrylsäureäthylester (E I 210).  
 — phenylpentanoncarbonsäureessigsäure 361.  
 — phenylpropanolsäure 287.  
 — thiobenzamid 110.  
**Methyl-methylbutenylsalicylsäure** (H 317).  
 — methylpentenylcyclohexanoncarbonsäure (E I 312).  
 — methylpentenylcyclohexanoncarbonsäureäthylester 451.  
 — methylpropenylacetylcyclohexencarbonssäure (E I 312).  
 — naphthoylbenzoessäure (E I 380).  
 — naphthylglykolsäure (H 339).  
 — naphthylitamalsäure (E I 262).  
 — nitrobenzoylacetessigsäureäthylester (E I 397).  
**Methylnitro- s. a. Nitromethyl-.**  
**Methylnitrobenzyl-acetessigsäureäthylester** 493.  
 — cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 740).

- Methylnitro-cumarinsäure** 177 (H 294; E I 127).  
 — **cumarsäure** 177 (H 294, 299; E I 127, 132).  
 — **cumarsäuremethylester** 177 (H 294; E I 127).  
 — **phenylbrenztraubensäureäthylester** 484.  
 — **phenylcyclohexanolondicarbonssäure-diäthylester** (H 1027).  
 — **phenylcyclohexendioldicarbonssäure-diäthylester** (H 1027).  
 — **phenylcyclohexanoncarbonssäureäthylester** (H 744).  
**Methylol-** s. a. **Oxymethyl-**.  
**Methylol-anisamid** (H 165).  
 — **campholsäure** 13.  
 — **cyclohexanarbonssäure** (H 9; E I 6).  
 — **oxybenzamid** (H 164).  
 — **salicylamid** (H 90).  
**Methylloximino-methylcyclohexenondicarbonssäure-diäthylester** 635.  
 — **phenylessigsäuremethylester** (H 657).  
 — **phenylessigsäurenitril** 457 (H 660).  
 — **pinanarbonssäureamid** (H 641).  
 — **pinanarbonssäurenitril** (H 642).  
**Methyl-oxoamylbenzoesäure** (H 721).  
 — **oxobutylbenzoesäure** (H 719).  
 — **oxocyclopentylpropandicarbonssäureäthylesternitril** 597.  
 — **oxyäthylmaleinsäureanhydrid** 327.  
 — **oxybenzylbernsteinsäure** (H 518).  
**Methylloxylisopropyl-benzoldicarbonssäure** (E I 259).  
 — **cyclopentanarbonssäure** (H 24; E I 12).  
 — **cyclopentanolcarbonssäure** (H 373).  
 — **cyclopentanolcarbonssäuredimethylester** (H 374).  
 — **cyclopentanolcarbonssäuredimethylester, Dibenzoat** (H 374).  
 — **cyclopentencarbonssäure** (H 31; E I 14).  
 — **isophthalsäure** (E I 259).  
**Methyloxymethoxyphenyl-cyclohexanolondicarbonssäure** (H 1048).  
 — **cyclohexanolondicarbonssäurediäthylester** 771 (H 1048).  
 — **cyclohexenondicarbonssäurediäthylester** (H 1041).  
**Methyloxy-methylbenzoesäure** 163.  
 — **methylbenzonitril** 163.  
 — **methylcarboxybenzalcylohexadienoncarbonssäure** (E I 507).  
 — **phenylpropylencarbonssäure** (H 314).  
 — **phenylvinylelessigsäure** (H 314).  
**Methylpentamethylen-bicyclopentanon-dicarbonssäure** 603.  
 — **bicyclopentanontricarbonssäuretriäthylester** 658 (E I 451).  
 — **cyclopentanolondicarbonssäure** 746.  
 — **cyclopentanoncarbonssäure** 446.  
 — **cyclopentanoncarbonssäuresemicarbazon** 446.  
 — **cyclopentenondicarbonssäure** 603.  
 — **cyclopentenontricarbonssäuremethylester-äthylester** 658.  
 — **cyclopentenontricarbonssäuretriäthylester** 658 (E I 451).  
**Methylpentanol, Campheressigsäureester** 447;  
 Campherylidenessigsäureester 450.  
**Methylpentenol, Campheressigsäureester** 447;  
 Campherylidenessigsäureester 450.  
**Methylpentenylsaliicylsäure** (H 317).  
**Methylpentinol, Campheressigsäureester** 447;  
 Campherylidenessigsäureester 451.  
**Methylpentose aus Carminsäure** 779.  
**Methylphenacyloyan-essigsäure** (H 869).  
 — **essigsäuremethylester** (H 869).  
**Methylphenacyl-** s. a. **Tolacyl-**.  
**Methyl-phenacylessigsäure** 490 (H 711).  
 — **phenacylmalonsäuremethylesternitril** (H 869).  
 — **phenacylmalonsäurenitril** (H 869).  
 — **phenacylzimtsäure** (E I 376).  
 — **phenanthroanthrachinoncarbonssäure** vgl. 555.  
 — **phenolphthalein** vgl. 375.  
 — **phenoxyacetylcyanacetophenon** 735.  
**Methylphenyl-acetylcyclobutadienarbonssäure** (H 747; E I 353).  
 — **acetylcyclohexanoloncarbonssäureäthylester** (H 1005).  
 — **benzoyläthylmalonsäuredimethylester** 624.  
 — **benzoylbenzoylessigsäurenitril** 592.  
 — **benzoylbutanarbonssäure** 534 (E I 368).  
 — **benzoylbuttersäure** (E I 367).  
 — **benzoylcyanvinylelessigsäuremethylester** 626.  
 — **benzoylcyclopropandicarbonssäure** (E I 431).  
 — **brombenzoyläthylmalonsäuredimethylester** 624.  
 — **chlorbenzoyläthylmalonsäuredimethylester** 624.  
 — **chlorbenzoyläthylmalonsäuremethylesternitril** 624.  
 — **chlorbenzoylcyanbuttersäuremethylester** 624.  
 — **cumarinsäure, Derivate** (H 362; E I 165).  
 — **cumarsäure, Methyläther** (H 362; E I 165).  
 — **cyancyclohexandion** (H 827).  
 — **cyancyclohexandioncarbonssäureäthylester** (E I 441).  
**Methylphenylcyclohexandion-carbonsäurenitril** (H 827).  
 — **carbonsäurenitril, Methyläther der Enolform** (H 968).  
 — **dicarbonssäureäthylesternitril** (E I 441).  
**Methylphenylcyclohexanolondicarbonssäurediäthylester** 754 (H 1024).  
 — **dimethylester** (E I 503).  
**Methylphenylcyclohexendioldicarbonssäurediäthylester** 754 (H 1024).  
 — **dimethylester** (E I 503).  
**Methylphenyl-cyclohexanoncarbonssäurenitril, Methyläther** (H 968).  
 — **cyclohexanoncarbonssäureäthylester** (H 744; E I 350).

- Methylphenylcyclohexanon-carbonsäureäthylestersemicarbazon** (H 744).  
 — **carbonsäuremethylester** (E I 350).  
 — **carbonsäuremethylestersemicarbazon** (E I 350).  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 877).  
 — **dicarbonsäurediäthylesteroxim** (H 877).  
**Methylphenyl-diglykolsäure** 120.  
 — **diglykolsäurediäthylester** 121.  
 — **dihydroresorcylsäure, Derivate** (H 827, 968).  
 — **formylessigsäureäthylester** 486.  
 — **glykolsäure** 156 (H 259; E I 113).  
 — **hexanoncarbonsäure** 508.  
 — **itamalsäure** (H 518).  
 — **methoxybenzoyläthylmalonsäuredimethylester** 760.  
 — **oxyäthoxybenzylcyclopentenoncarbonsäure** (E I 498).  
 — **selenoxydcarbonsäure** 111.  
**Methyl-phloroglucincarbonsäure** (H 494).  
 — **phloroglucindicarbonsäurediäthylester** 409.  
 — **phtalonsäure** (H 846).  
 — **propenylcyclopentanoncarbonsäureäthylester** (H 636).  
 — **propenylcyclopentanoncarbonsäuremethylester** (H 636).  
**Methylpropyl-benzoylameisensäure** (H 719).  
 — **cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester** (H 900).  
 — **cyclohexanoncarbonsäureäthylester** (E I 299).  
**Methylpropylcyclopentanoncarbonsäure-äthylester** 430 (H 620).  
 — **äthylestersemicarbazon** 430.  
 — **methylester** (H 620).  
**Methylpropyl-phenylglyoxylsäure** (H 719).  
 — **succinylobernsteinsäurediäthylester** (H 900).  
**Methyl-protocatechusäure** (E I 200).  
 — **prunol** 203.  
 — **resorcyylimid** 253.  
 — **rhizoninsäure** 285.  
 — **rhizoninsäuremethylester** 285.  
 — **rhizoninsäureoxydimethylcarboxyphenylester** 286 (H 431).  
 — **salicylbenzamidin** (E I 44).  
 — **salicylsalicylsäureamid** 60.  
 — **salicylsalicylsäuremethylester** 54.  
 — **salicylbisacetessigester** (H 1040).  
 — **salicylamid** 58 (H 89, 93; E I 45).  
 — **salicylat** 44 (H 70; E I 31).  
**Methylsalicylsäure** 39, 128, 131, 134, 137, 950 (H 64, 217, 220, 227, 233; E I 27, 95, 96, 98, 100).  
**Methylsalicylsäure- s. a. Methyläthersalicylsäure-**.  
**Methylsalicylsäure-äthylester** 48 (H 74; E I 34).  
 — **äthylesteressigsäureäthylester** (E I 99).  
 — **essigsäure** (E I 96, 99, 100).  
 — **hydrazid** 61.  
 — **methylester** 46 (H 71; E I 32).  
 — **nitril** 60 (H 97).  
 — **ureid** 58.  
**Methyl-selenobenzoessäure** 111.  
 — **selenosalicylsäure** (E I 61).  
 — **selenosalicylsäuremethylester** (E I 62).  
 — **styrylcyclohexanolondicarbonsäurediäthylester** (H 908).  
 — **styrylcyclohexanondicarbonsäurediäthylester** (H 880).  
 — **succinylobernsteinsäurediäthylester** (H 898).  
 — **sulfinbenzoessäure** 71, 86, 87.  
 — **sulfintriphenylessigsäure** 244.  
**Methylsulfon-benzoessäure** 71, 87.  
 — **benzoessäuremethylester** 74.  
 — **benzophenoncarbonsäure** 705.  
 — **benzoylbenzoessäure** 705.  
 — **carboxyphenylglyoxylsäure** 750.  
 — **carboxyphenylglyoxylsäurediäthylester** 750.  
 — **phtalsäure** 352.  
 — **phtalsäurediäthylester** 352.  
 — **triphenylessigsäure** 244.  
**Methyl-tetrahydronaphthoylbenzoessäure** 544.  
 — **tetraloncarbonsäureäthylester** 507.  
 — **tetralonessigsäure** 508.  
 — **tetralonessigsäuresemicarbazon** 508.  
**Methylthio- s. a. Methylmercapto-**.  
**Methyl-thiobenzilsäuremethylester** (E I 154).  
 — **thiolresorcyylimid** 257.  
 — **thiosalicylchlorid** 75.  
 — **thiosalicylsäure** 71 (H 125; E I 54).  
 — **thiosalicylsäureamid** 75.  
 — **thiosalicylsäuremethylester** (H 130; E I 58).  
 — **thiosalicylsäuremethylester, Hydroxymethylat** 74.  
 — **thiosalicylsäurenitril** 76 (E I 59).  
 — **toluylacrylsäure** 506.  
 — **toluylbenzoessäure** 531.  
 — **toluylpropionsäure** 493.  
**Methyltolyl-benzophenoncarbonsäure** (E I 383).  
 — **cyclohexanolondicarbonsäurediäthylester** (H 1028).  
 — **cyclohexanondicarbonsäurediäthylester** (H 878).  
 — **indenoncarbonsäure** 545.  
**Methyltribrommelilotsäure** 145 (H 243).  
**Methyltrichlor-acetylsalicylamid** 58.  
 — **methylcyclohexadienolessigsäure** 24.  
 — **methylcyclohexadienolessigsäureäthylester** 24.  
 — **methylcyclohexadienylidenessigsäureäthylester** 24.  
**Methyl-triphenylcarbinolcarbonsäure** (H 370).  
 — **tropasäure** 159.  
 — **tropasäureäthylester** 159.  
 — **urson** 203.  
 — **veratrumssäure** 272 (E I 200).  
 — **xanthophansäure** 661.  
**Molybdänsalicylat** 35.  
**Mono-bromococin** (E I 523).  
**Monosalicylin** 53 (H 82).  
**Munjistin** 761 (H 1036).

Muscarufin vgl. 775.  
 Myristoylsalicylsäure 43.  
 Myrtenylacetessigsäure-äthylester 451.  
 — äthylestersemicarbazon 451.

## N.

Naphthacumarsäure 222.  
 Naphthalaldehydsäure 514 (H 746; E I 351).  
 Naphthalaldehydsäuremethylester (H 746).  
 Naphthaldehyd-carbonsäure 513, 514 (H 746; E I 351).  
 — carbonsäureoxim 513.  
 Naphthalin-carbonsäureglykolsäure (E I 261).  
 — carbonsäureoxalylsäure (E I 421).  
 — dithiobenzoesäure 88.  
 Naphthalonsäure (E I 421).  
 Naphthanthrachinondicarbonsäure 646.  
 Naphthhydrindonchmonicarbonsäure-diäthylester (H 932).  
 Naphthilsäure 245.  
 Naphthilsäurediäthylamid 245.  
 Naphthochinon-benzoylacetonitril (H 1012).  
 — benzoylessigsäurenitril (H 1012).  
 — biscyanessigester (H 942).  
 — bismalonsäureäthylesternitril (H 942).  
 — carbonsäure 578 (H 828; E I 399).  
 — carbonsäuremethylester (H 829).  
 — carbonsäurephenyloxycarboxynaphthylmethid 762.  
 — cyanaoetamid (H 1030).  
 — cyanooetureid (H 1030).  
 — cyanessigsäureäthylester (H 1030).  
 — cyanessigsäuremethylester (H 1030).  
 — diazidocarbonsäure vgl. 578.  
 — dimalonsäuretetraäthylester (H 942).  
 — malonitril (H 1031).  
 — malonsäurediäthylester (H 1030; E I 504).  
 — malonsäurediäthylesteroxim (H 1030).  
 — malonsäurediäthylestersemicarbazon (H 1030).  
 — malonsäuredimethylester (H 1029).  
 — malonsäuredimethylesteroxim (H 1029).  
 — malonsäuredimethylestersemicarbazon (H 1030).  
 — oximcarbonsäure 578 (H 828).  
 Naphthochinonylthiosalicylsäure (E I 55).  
 Naphthohydrochinondisalicylat (H 82).  
 Naphtholphthalein vgl. 377.  
 Naphthoxy-anthrachinoncarbonsäure (E I 496).  
 — benzoesäure (H 66).  
 — essigsäurecarbonsäure (E I 146, 148).  
 — methylsalicylsäure (H 421).  
 — zimtsäure (H 301; E I 133).  
 — zimtsäureäthylester (H 302; E I 133).  
 Naphthoyl-acetessigsäureäthylester (H 830).  
 — acrylsäure 522.  
 — acrylsäuremethylester 522.  
 — äthandicarbonsäure 616.  
 — ameisensäure (H 745).  
 — ameisensäureäthylester (H 745, 746).  
 — ameisensäureamid (H 746).  
 — ameisensäurenitril (H 746).

Naphthoyl-ameisensäureoxim (H 745).  
 — benzoesäure 545, 546 (H 782; E I 379).  
 — benzoesäureäthylester (H 783).  
 — benzoesäureamid (H 783).  
 — benzoesäureanhydrid (H 783).  
 — benzoesäuremethylester (H 783; E I 380).  
 — cyanid (H 746).  
 — essigsäureäthylester (H 746).  
 — isobornsteinsäure 616.  
 — isobornsteinsäuredimethylester 616.  
 — naphthalincarbonsäure 554.  
 — naphthoesäure 554.  
 — propionsäure 515 (E I 353).  
 — propionsäure, Derivate (E I 353).  
 Naphthyl-acetylpropionsäureäthylester 516.  
 — äthersalicylsäure (H 66).  
 — benzoyloxyacetonitril (H 339).  
 — brenztraubensäure (E I 351).  
 — carboxyanthrachinonylsulfid (E I 496).  
 — cyanbenzylsulfon (E I 104).  
 — formylacetonitril 515.  
 — formylacetonitriloxim 515.  
 — formylacetonitrilsemicarbazon 515.  
 — formylessigsäureäthylester 514, 515 (E I 352).  
 — glykolsäure 218 (H 338).  
 — glykolsäureacetat (H 338).  
 — glykolsäureäthylester 218 (H 338).  
 — glykolsäureamid 218 (H 339).  
 — glykolsäuremethylester 218 (H 338).  
 — glyoxylsäure (H 745).  
 — glyoxylsäureäthylester (H 745, 746).  
 — glyoxylsäureamid (H 746).  
 — glyoxylsäurenitril (H 746).  
 — glyoxylsäureoxim (H 745).  
 — hydracrylsäure 220.  
 — itamalsäure (E I 262).  
 — mercaptoanthrachinoncarbonsäure (E I 496).  
 — mercaptobenzoesäure (H 128).  
 — mercaptozimtsäure (E I 133).  
 — mercaptozimtsäureäthylester (E I 134).  
 — methylacetessigsäureäthylester 516.  
 — milchsäure 220 (H 339).  
 — oxallessigsäurediäthylester 615.  
 — oxymethylenacetonitril 515.  
 — oxymethylenessigsäureäthylester 514, 515 (E I 352).  
 — oxyzimtsäure 185 (H 301).  
 — propenoncarbonsäure 522.  
 — propenoncarbonsäuremethylester 522.  
 — salicylat 52, 53 (H 80; E I 38).  
 — sulfondibenzoylessigsäurenitril (H 351).  
 — sulfoniso-propylzimtsäurenitril (H 317).  
 — sulfonynaphthylacrylsäurenitril 313.  
 — sulfonatylacrylsäurenitril (H 326).  
 — sulfonzimtsäurenitril (H 306).  
 — thioglykolsäurecarbonsäure 211, 216 (H 331; E I 144, 145, 149).  
 — thiosalicylsäure (H 128).  
 — tropasäure 220.  
 Natrium-salicylat 32 (H 59; E I 24).  
 — vanadinsalicylat 35.



- Neoamygdalin vgl. 114.  
 Nickelsalicylat 39.  
 Nipagin 95.  
 Nipasol 97.  
 Nitro-acetaminozimtsäure 477.  
 — acetylbenzoesäure (E I 334).  
 — acetophenoncarbonsäure (H 694).  
 Nitroacetoxy-anthracencarbonsäure 241.  
 — benzoessäureäthylester (H 183).  
 — benzonitril 85 (H 183).  
 — chlorphenylsulfonzimtsäurenitril 299.  
 — cyanstilben (E I 161, 163).  
 — methoxyphenylsulfonzimtsäurenitril 299.  
 — methylbenzoessäure (H 217, 224).  
 — methylbenzoessäureäthylester 142.  
 — methylbenzonitril 142 (H 240; E I 100).  
 — naphthoesäure 216.  
 — phenylbuttersäuremethylester (H 267).  
 — phenyllessigsäureamid (E I 92).  
 — phenylthioessigsäureamid (E I 94).  
 — phenylzimtsäure (H 358).  
 — stilbencarbonsäure (H 358; E I 160).  
 — stilbencarbonsäurenitril (E I 161, 163).  
 — styrylbenzonitril (E I 161, 163).  
 — zimtsäure 177.  
 — zimtsäureäthylester 186.  
 Nitroacetyl-benzoessäure (H 694).  
 — cumarsäure 177.  
 — homovanillinsäure 269, 270.  
 — isovanillinsäure (H 402).  
 — mandelsäureamid (E I 92).  
 — mandelsäurenitril (H 212).  
 — phenylmalonsäuredimethylester (E I 420).  
 — salicylsäurenitril (E I 51).  
 — salicylsäurephenylester (H 116, 119).  
 — thiomandelsäureamid (E I 94).  
 — vanillinsäure (H 401).  
 — vanillinsäurenitril (H 402; E I 194).  
 Nitroäthoxy-acetoxyphenyllessigsäure 271.  
 — benzamid (H 147).  
 — benzoessäure 68, 106 (H 118, 146).  
 — benzoessäureäthylester (H 146, 147, 183).  
 — benzonitril 68, 107 (H 119).  
 — benzoylchlorid 107.  
 — mandelsäure 270.  
 — methylbenzoessäure 140 (H 237).  
 — methylmandelsäure 285.  
 — methylphenylglykolsäure 285.  
 — methylphenylglyoxylsäure 680.  
 — nitrophenylpropionsäureäthylester (H 255).  
 — nitrophenylpropionsäuremethylester (H 255).  
 — phenylglykolsäure 270.  
 — phenylzimtsäure (H 356).  
 — phthalsäuredinitril (E I 254).  
 — stilbencarbonsäure (H 356).  
 — zimtsäure 186.  
 — zimtsäuremethylester 186.  
 Nitro-alizarincarbonsäure (H 1036).  
 — aminomethylbenzoessäure (vgl. H 669).  
 — aminostilbencarbonsäure (H 757).  
 — anisoylchlorid 107.  
 — anissäure 106 (H 181; E I 79).  
 — anissäureäthylester 107 (H 182).  
 — anissäuremethylester (H 182).  
 Nitro-anissäurenitril 107 (H 183).  
 — anthrachinoncarbonsäure 586 (H 836; E I 404, 406, 407).  
 — anthrachinontricarbonsäure (H 936).  
 — anthrachinonylacrylsäure (E I 408).  
 Nitrobenzal- s. a. Nitrobenzyliden-  
 Nitrobenzal-acetessigsäureäthylester 503 (H 733).  
 — benzoylessigsäureäthylester (H 777).  
 — benzoylessigsäurenitril (E I 371).  
 — benzoylpropionsäure (E I 373).  
 — bisacetessigester (H 1027).  
 — bisacetessigsäurediäthylester (H 1027).  
 — bisaminocrotonensäurenitril (H 905).  
 — bisbenzoylessigsäurediäthylester (H 923).  
 — bisiminobuttersäurenitril (H 905).  
 — brezntraubensäure (H 726; E I 344).  
 — brezntraubensäureredibromid (E I 332).  
 Nitrobenzaldehydcyanhydrin 125, 126 (H 211; E I 93).  
 Nitro-benzalisoithiohydantoinensäure (E I 135).  
 — benzalpseudothiohydantoinensäure (E I 135).  
 — benzaminodimethoxyzimtsäure 724 (E I 487).  
 — benzaminodimethoxyzimtsäureäthylester 724.  
 — benzaminooxymethoxyzimtsäure 725.  
 — benziminodimethoxyhydrozimtsäure 724 (E I 487).  
 — benzolessigsäureoxalylsäure (H 863).  
 — benzophenoncarbonsäure 520, 521 (H 751, 752, 753, 754).  
 — benzophenoncarbonsäureäthylester 521.  
 — benzophenoncarbonsäuremethylester 521 (H 752).  
 — benzophenondicarbonsäure (H 883).  
 — benzophenonessigsäure (E I 361).  
 Nitrobenzoyl-acetessigsäureäthylester 571 (H 818, 819).  
 — acrylsäure 502.  
 — ameisensäure 463 (H 664, 665; E I 315).  
 — benzoessäure 520, 521 (H 751, 752, 753, 754).  
 — benzoessäureamid (H 754).  
 — benzoessäurechlorid (H 754).  
 — benzoessäuremethylester (H 751, 752).  
 — benzophenoncarbonsäure (H 841).  
 — benzoylbenzoessäure (H 841).  
 — bromessigsäure 470.  
 — brommalonsäurediäthylester (H 862).  
 — buttersäureäthylester (H 710).  
 — cumarsäuremethylester (E I 130).  
 — cyanessigsäureäthylester (H 862; E I 419).  
 — cyanessigsäuremethylester 608.  
 — cyanid 463 (H 665, 666).  
 — cyclopropancarbonsäure (H 734).  
 — essigsäure 470 (H 681, 682; E I 324).  
 — essigsäureäthylester 470 (H 682).  
 — essigsäuremethylester (H 682).  
 — isobuttersäuremethylester (E I 337).  
 — malonsäureäthylesternitril (H 862; E I 419).  
 — malonsäurediäthylester 607 (H 862; E I 419).  
 — mandelsäure (E I 93).  
 — mandelsäureäthylester (H 211).

- Nitrobenzoyl-mandelsäureamid 125 (H 211; E I 92).  
 — mandelsäurenitril (H 207, 212; E I 93).  
 — mellilotsäurenitril 144.  
 — methoxymandelsäurenitril (H 411).  
 — naphthalindicarbonsäure 629.  
 — naphthalsäure 629.  
 — oximinocetophenon 462.  
 — oximinophenyllessigsäureäthylester (H 657, 658; E I 315).  
 — oximinophenyllessigsäurenitril (H 666).  
 Nitrobenzoyloxy-äthoxybenzonitril (E I 47).  
 — äthyläthersalicylsäurenitril (E I 47).  
 — atropasäureäthylester (H 307).  
 — benzoessäure 94 (E I 30, 64, 70).  
 — benzoessäureäthylester (E I 35).  
 — cyanoessäuremethylester 96 (H 182).  
 — cyanstilben (E I 161).  
 — diphenylacrylsäuremethylester 241.  
 — dithiobenzoessäureäthylester 111.  
 — fluorenylidensigsäureäthylester 241 (H 366).  
 — fluorenylidensigsäuremethylester 241.  
 — hydrozimsäurenitril 144.  
 — indenylidensigsäureäthylester (H 338).  
 — methylbenzoessäureäthylester 141, 142.  
 — methylenhomophthalsäuredimethylester (H 522).  
 — phenyllessigsäure (E I 93).  
 — phenyllessigsäureamid (H 211; E I 92).  
 — phenyllessigsäurenitril (H 212; E I 93).  
 — phenylthioessigsäureamid (E I 94).  
 — stilben-carbonsäurenitril (E I 161).  
 — styrylbenzonitril (E I 161).  
 — zimsäureäthylester 186.  
 Nitrobenzoyl-phenyllessigsäure (E I 361).  
 — propionsäureäthylester 486.  
 — propionsäuremethylesteroxim (H 699).  
 — salicylsäure (H 972; E I 30, 50).  
 — salicylsäureäthylester (E I 35).  
 — salicylsäuremethylester (H 118).  
 — salicylsäurenitril (E I 51).  
 — thiomandelsäureamid (E I 94).  
 — toluylsäure (H 758, 761).  
 — vanillinsäuremethylester (E I 194).  
 — zimsäureäthylester (H 777).  
 — zimsäurenitril (E I 371).  
 Nitrobenzyl-acetessigsäureäthylester 489, 490 (H 711).  
 — camphercarbonsäurenitril (H 745).  
 — cyancampher (H 745).  
 Nitrobenzyliden- s. a. Nitrobenzal.  
 Nitrobenzyliden-acetessigsäureäthylester 503 (H 733).  
 — lävulinsäure und Derivate 506.  
 — mandelsäureamid 123.  
 — methoxymandelsäureamid 271.  
 Nitrobenzyl-mercaptobenzoessäure (E I 55).  
 — mercaptobenzoessäuremethylester (E I 58).  
 — mercaptobenzoessäurenitrobenzylester 75 (E I 59).  
 — oxybenzoessäure 41, 80, 93.  
 — oxybenzoessäuremethylester 95.  
 — oxybenzoessäurenitrobenzylester 52, 82, 98.  
 — salicylat 52 (E I 38).  
 Nitrobenzyl-salicylsäure 41.  
 — salicylsäureäthylester 48.  
 — salicylsäurebutylester 49.  
 — salicylsäuremethylester 46.  
 — salicylsäurenitrobenzylester 52.  
 — salicylsäurephenylester 51.  
 — salicylsäuretolyester 51.  
 — sulfonbenzoessäure 71.  
 — sulfonbenzoessäurenitrobenzylester 75, 88.  
 — thiosalicylsäure (E I 55).  
 — thiosalicylsäuremethylester (E I 58).  
 — thiosalicylsäurenitrobenzylester 75 (E I 59).  
 Nitro-bromdimethoxyphenylzimsäure (E I 222).  
 — bromphenylacetoneitrilmethyläther (H 664; E I 315).  
 — bromphenylcyanmethan (H 664).  
 — bromphenylcyanmethanmethyläther (H 664; E I 315).  
 — bromphenylsulfonzimsäurenitril (H 306).  
 — carbäthoxyoxybenzoessäure 106 (E I 79).  
 — carbäthoxyoxybenzoessäurecarboxyphenylester (E I 79).  
 — carbäthoxyoxybenzoylchlorid (E I 80).  
 — carbäthoxyoxybenzoylsalicylsäure (E I 75).  
 — carbäthoxyphenoxyessigsäureäthylester (E I 52).  
 — carbäthoxyphenylbrenztraubensäureäthylester 608.  
 — carbomethoxyphenoxyessigsäure 106, 107.  
 — carbomethoxyphenoxyessigsäureamid (H 182).  
 — carbomethoxyphenoxyessigsäuremethylester 107.  
 — carboxymethylthiosalicylsäure (E I 60).  
 — carboxyphenoxyessigsäure 106 (E I 52).  
 — carboxyphenoxyessigsäuredimethylester 107.  
 — carboxyphenoxyessigsäuremethylester 106, 107.  
 — carboxyphenylacetone (E I 334).  
 — carboxyphenylglyoxylsäure 606.  
 — chloracetylphenyllessigsäure (H 706).  
 — chlornaphthoylbenzoessäure (E I 380).  
 — chlorthiophenylsulfonzimsäurenitril 186.  
 — cinnamoylacetessigsäureäthylester (H 825).  
 — cinnamoylameisensäure (H 726; E I 344).  
 — coccussäure (H 227; E I 98).  
 — cumarinsäure 177 (H 294; E I 127).  
 — cumarsäure 177 (H 294, 295, 296, 299; E I 132).  
 — cumarsäureäthylester (H 300; E I 132).  
 — cumarsäuremethylester (H 296, 299; E I 132).  
 — cumarsäuremethylätheräthylester (H 296, 300; E I 132).  
 — cumarsäuremethyläthermethylester (H 296, 300).  
 — cumarsäuremethylester 177 (E I 132).  
 — cyananthrachinon (E I 404).  
 — cyanbenzaldehyd 466.  
 — cyanbenzaloxim 466.  
 — cyanbenzylalkohol (H 240).  
 — cyanbenzencatechinmethyläther (E I 194).

- Nitro-cyandiphenyläther 68, 107.  
 — cyanphenol 67, 68, 85 (H 119, 147, 183; E I 50, 51, 52, 80).  
 — cyanphenylacetessigsäureäthylester (E I 420).  
 — cyanphenylbrenztraubensäureäthylester 608.  
 — cyansalicylsäure (E I 256).  
 — cyanveratrol 266.  
 — cyclogallipharsäure 173.  
 — desoxybenzoincarbonsäure (E I 360).  
 — desoxybenzoincarbonsäureamid (H 757).  
 — diacetoxybenzonnitril 256.  
 — diäthoxybenzoesäure 250 (E I 194).  
 — diäthoxybenzonnitril (E I 186).  
 — diäthoxyzimtsäure 293.  
 — dibenzoylacetonitril 581.  
 — dibenzoylessigsäureäthylester 581 (H 831).  
 — dibenzoylisophthalsäure 648.  
 Nitrodimehoxy-acetoxymethylbenzoesäure 348.  
 — acetoxymethylbenzoesäure 348.  
 — acetoxystilbencarbonsäure (H 528).  
 — äthoxyphenylzimtsäure (E I 263).  
 — äthoxystilbencarbonsäure (E I 263).  
 — benzamid (E I 193).  
 — benzaminozimtsäure 724 (E I 487).  
 — benzaminozimtsäureäthylester 724.  
 — benziminohydrozimtsäure (E I 487).  
 — benzoessäure 250, 251, 255, 258, 266, 267 (H 376, 401, 402, 406; E I 175, 176, 184, 193, 194).  
 — benzoessäureäthylester 250 (H 403, 406; E I 175, 176).  
 — benzoessäuremethylester 255, 266 (H 376, 402, 403; E I 176, 185, 193, 194).  
 — benzonnitril 266.  
 — benzoylbrenztraubensäure 753.  
 — benzoylchlorid (E I 193).  
 — benzylcyanid 270 (E I 198).  
 — bromdimethoxyphenylzimtsäure 397.  
 — brommethoxyphenylzimtsäure (E I 263).  
 — bromphenylzimtsäure (H 449).  
 — carboxyphenylzimtsäure (H 560).  
 — cyanstilben 317, 318, 319.  
 — cyanstilbenaldehyd 742.  
 — diacetoxyethylbenzoesäureäthylester 721 (H 998; E I 486).  
 — diacetoxyethylbenzoesäuremethylester 721 (H 998; E I 485).  
 — dimethoxyäthylphenylzimtsäure 398.  
 — dimethoxyphenylzimtsäure 396, 397 (E I 280).  
 — formylbenzamid (H 998).  
 — formylbenzoesäure 721 (H 996).  
 — formylbenzoesäureäthylester (E I 485).  
 — formylbenzoesäuremethylester (H 997; E I 485).  
 — formylbenzoylchlorid (H 998).  
 — mandelsäure 349 (E I 252).  
 — methoxyäthylphenylzimtsäure 373.  
 — methoxyphenylzimtsäure (E I 263).  
 — methylbenzoesäuremethylester 277.  
 — methylstilbencarbonsäure (H 449).  
 — oximinomethylbenzamid (H 998).  
 Nitrodimehoxyphenylacetat 269.  
 Nitrodimehoxyphenylacetamid 269.  
 — acetonitril 270 (E I 198).  
 — brenztraubensäure 724, 725.  
 — brenztraubensäureäthylester 724.  
 — brenztraubensäureäthylesteroxim 725.  
 — brenztraubensäureoxim 724.  
 — essigsäure 269, 270 (H 408; E I 198, 199).  
 — essigsäurenitril 270 (E I 198).  
 — formylzimtsäurenitril 742.  
 — zimtsäure (H 448, 449; E I 222).  
 — zimtsäurenitril 317.  
 Nitrodimehoxy-phthalsäure (H 549; E I 275).  
 — stilbencarbonsäure 318, 319 (H 448, 449; E I 222).  
 — stilbencarbonsäureäthylester 319.  
 — stilbencarbonsäuremethylester 318, 319.  
 — stilbencarbonsäurenitril 318, 319.  
 — tolylzimtsäure (H 449).  
 — zimtsäure 292, 293, 297, 298.  
 — zimtsäureäthylester 293, 298.  
 — zimtsäuremethylester 293, 298.  
 Nitrodimehyl-benzoylameisensäure (H 708).  
 — phenylglyoxylsäure (H 708).  
 Nitrodioxy-benzoesäure (H 382; E I 179, 184, 196).  
 — benzoessäureäthylester (H 403).  
 — benzoessäuremethylester (H 383; E I 184).  
 — benzonnitril 256.  
 — carboxyphenyllessigsäure (H 559).  
 — dicarboxyphenyllessigsäureäthylester (H 587).  
 — dicarbomethoxyphenyllessigsäuremethylester (H 587).  
 — homophthalsäure (H 559).  
 — trimethylfuchsondicarbonsäure (E I 519).  
 — triphenylcarbinoldicarbonsäure (H 584).  
 — triphenylmethandicarbonsäure (H 574).  
 — zimtsäure (E I 211).  
 Nitrodiphenyl-äthercarbonsäure 93 (H 116, 118, 157, 182; E I 51).  
 — äthercarbonsäuremethylester 95 (H 159).  
 — sulfidcarbonsäure (H 126, 127, 133; E I 54).  
 — sulfidcarbonsäureäthylester (H 131).  
 — sulfidcarbonsäuremethylester (H 130).  
 — sulfoncarbonsäure (H 128, 133, 186, 187).  
 — sulfoncarbonsäureäthylester (H 132).  
 — sulfoncarbonsäuremethylester (H 130).  
 — sulfoxycarbonsäure (H 127).  
 — sulfoxycarbonsäureäthylester (H 131).  
 — sulfoxycarbonsäuremethylester (H 130).

- Nitro-everninsäure (E I 204).  
 — everninsäuremethylester 275.  
 — fluorenoncarbonsäure 535 (H 774).  
 — fluorenoncarbonsäure, Derivate 536.  
 — fluorenoxalsäure 538.  
 — fluorenoxalsäureäthylester 538.  
 — fluorenoxalsäureäthylesterencbenzoat 241.  
 — fluorenoxalsäuremethylester 538.  
 — formylbenzoesäure (H 670, 672; E I 316, 317, 319).  
 — formylbenzoesäureäthylester (H 671).  
 — formylbenzoesäuremethylester (H 670, 671).  
 — formylbenzonitril 466.  
 — formylsalicylsäure (E I 460).  
 — formylsalicylsäuremethylester 676.  
 — formylzimtsäure (H 728).  
 — gallussäuretrimethyläther 348 (H 491; E I 251).  
 — gentisinsäure (E I 184).  
 — gentisinsäuremethylester (E I 184).  
 — guanylmercaptozimtsäure (E I 135).  
 — hederageninmethylester 308.  
 — hemipinmethylestersäure (H 549, 550).  
 — hemipinsäure (H 549; E I 275).  
 — hemipinsäuredimethylester (H 550).  
 — hemipinsäuremethylester (H 549, 550).  
 — homovanillinsäure (E I 198).  
 — homovanillinsäuremethylester (E I 199).  
 — homoveratrylchlorid 269.  
 — homoveratrumssäure 269, 270 (E I 198, 199).  
 — homoveratrumssäureamid 269.  
 — homoveratrumssäurenitril 270 (E I 198).  
 — hydrocinnamoylcumarsäuremethylester (E I 130).  
 — hydrocumarsäure (H 247).  
 — hydrocumarsäureäthylester (H 247).  
 — hydrocumarsäuremethylester (H 247).  
 — iminodibenzylcarbonsäure (H 757).  
 — isobutylphenylhydracrylsäure (H 285).  
 — isobutyryloxybenzoesäureäthylester (H 183).  
 — isonitrocarboxyphenyläthylidenindandion und Derivate 590.  
 — isonitrosoacetophenon 461.  
 — isonitrosobenzalacetone (H 726).  
 — isovanillinsäure (H 402; E I 193).  
 — kresotinsäure 133, 137, 140 (H 224, 232, 237; E I 104).  
 — kresotinsäureäthylester (H 225, 232, 237).  
 — kresotinsäureamid (H 225).  
 — kresotinsäurechlorid (H 225).  
 — mandelsäure 125 (H 240, 212; E I 92, 93).  
 — mandelsäureäthylester (H 211, 212, 213; E I 93).  
 — mandelsäureiminoäthyläther (H 211, 212).  
 — mandelsäuremethylester (H 211, 213).  
 — mandelsäurenitril 125, 126 (H 211; E I 93).  
 — mercaptozimtsäure (H 686).  
 Nitromethoxy-acetoxybenzoesäure (H 383, 401, 402).  
 — acetoxybenzonitril (H 402; E I 194).  
 — acetoxycyanstilben (E I 223).  
 — acetoxyphenyllessigsäure 269, 270.  
 — acetoxyphenylzimtsäure (H 449).  
 Nitromethoxy-acetoxystilbencarbonsäure (H 449).  
 — acetoxystilbencarbonsäurenitril (E I 223).  
 — äthoxybenzoesäure 250, 251.  
 — äthoxybenzonitril 266 (E I 186).  
 — äthoxyformylbenzoesäure 721.  
 — äthoxyzimtsäure 293.  
 Nitromethoxybenzoesäure 66, 67, 68, 84, 85, 106 (H 117, 146, 147, 181; E I 50, 51, 52, 67, 79).  
 Nitromethoxybenzoesäure- s. a. Methyläther-nitrosalicylsäure-  
 Nitromethoxybenzoesäure-äthylester 107 (H 182; E I 67).  
 — methylester (H 182).  
 Nitromethoxybenzonitril 68, 107 (H 119, 120, 183; E I 52).  
 — benzoylchlorid 107.  
 — benzoxyloxybenzoesäuremethylester (E I 194).  
 — bromphenylsulfonzimtsäurenitril 298.  
 — chlorphenylsulfonzimtsäurenitril 298.  
 — cuminsäure (H 272).  
 — cyanstilben (E I 159, 160, 161, 162, 163).  
 — cyanstilbendichlorid (E I 155).  
 — diphenylcyanbuten 235.  
 — hydrozimtsäure 147.  
 — hydrozimtsäureamid 147.  
 — isophthalsäure (H 504).  
 — isophthalsäureäthylester (H 504).  
 — isophthalsäuredimethylester (H 504).  
 — isophthalsäuremethylester (H 504).  
 — isopropylbenzoesäure (H 272).  
 — methoxyphenylsulfonzimtsäurenitril 298.  
 — methylbenzoesäure 141 (H 232, 237; E I 95, 97, 98).  
 — methylbenzoesäureamid 141.  
 — methylbenzoesäuremethylester (E I 98).  
 — methylzimtsäuremethylester 189.  
 — naphthoesäure 211.  
 — naphthoylbenzoesäuremethylester (H 981).  
 — nitrophenylpropionsäureäthylester (H 255).  
 — nitrophenylpropionsäuremethylester (H 255).  
 — phenylbrenztraubensäure 677, 678, 679 (H 955).  
 — phenyllessigsäure 112, 113.  
 — phenyllessigsäurenitril 113.  
 — phenylpropionsäure (H 324).  
 — phenylpropionsäure 147.  
 — phenylpropionsäureamid 147.  
 — phenylzimtsäure (H 356, 358).  
 — phenylzimtsäurenitril (H 356).  
 — phthalsäure (E I 255).  
 — phthalsäurediäthylester (E I 255).  
 — phthalsäuredimethylester (E I 255).  
 — phthalsäuredinitril (E I 254).  
 — propyloxybenzoesäure (H 403).  
 — salicylsäure 255 (H 383).  
 — salicylsäuremethylester 255.  
 — stilbencarbonsäure 233 (H 356, 358; E I 160, 161, 162).  
 — stilbencarbonsäureäthylester (H 161, 162).  
 — stilbencarbonsäureamid (E I 161).  
 — stilbencarbonsäuremethylester (E I 162).

- Nitromethoxy-stilbencarbonsäurenitril (H 356, 359; E I 159, 160, 161, 162, 163).  
 — styrylbenzamid (E I 161).  
 — styrylbenzoesäure 233 (E I 161, 162).  
 — styrylbenzoesäureäthylester (E I 161, 162).  
 — styrylbenzoesäuremethylester (E I 162).  
 — styrylbenzotrill (E I 160, 161, 162, 163).  
 — tolylsäure (H 232).  
 — tolylsulfonzimtsäurenitril 298, 299.
- Nitromethoxyzimtsäure 177, 184, 185 (H 294, 299; E I 127, 132); s. a. Methyläther-nitrocumarinsäure, Methyläthernitrocumarinsäure.
- Nitromethoxyzimtsäure äthylester 186 (H 296, 300; E I 132).  
 — methylester 186.
- Nitromethyl-acetylphenylmalonsäurediäthylester (E I 420).  
 — benzophenoncarbonsäure 527 (H 760).  
 — benzophenoncarbonsäureamid (H 761).  
 — benzophenoncarbonsäureanhydrid (H 760).  
 — benzophenoncarbonsäurechlorid (H 760).  
 — benzoylacetessigsäureäthylester (E I 397).  
 — benzoylbenzoesäure (H 760).  
 — benzoylbenzoesäureamid (H 761).  
 — benzoylbenzoesäureanhydrid (H 760).  
 — benzoylbenzoesäurechlorid (H 760).  
 — benzoylessigsäure (E I 335).  
 — benzoylmalonsäurediäthylester (E I 420).  
 — cumarsäure 177, 189 (H 294).  
 — cumarsäuremethylester 177 (E I 127).  
 — naphthylbrenztraubensäure 516.  
 — naphthylbrenztraubensäuremethylester 516.  
 — naphthylbrenztraubensäureoxim 516.  
 — oximinophenyllessigsäurenitril (H 666).  
 — phenylbrenztraubensäure 487 (H 703, 704).
- Nitro-naphthalaldehydsäure 514.  
 — naphthaldehydcarbonsäure 514.  
 — naphthylbrenztraubensäure (E I 351).  
 — naphthylbrenztraubensäureäthylester 514.  
 — naphthylbrenztraubensäuremethylester (E I 352).  
 — naphthylsulfonzimtsäurenitril (H 306).  
 — nitrobenzoylbenzoesäure 521 (H 754).  
 — nitrobenzoyloxybenzalmalonsäurediäthylester (H 522).  
 — opiansäure 721 (H 996).  
 — opiansäureäthylester (E I 485).  
 — opiansäureäthylester, Diacetat des Hydrats 721 (H 998; E I 486).  
 — opiansäureamid (H 998).  
 — opiansäurechlorid (H 998).  
 — opiansäuremethylester (H 997; E I 485).  
 — opiansäuremethylester, Diacetat des Hydrats 721 (H 998).  
 — oximinoacetophenon 461.  
 — oximinophenylbrenztraubensäureäthylester 567.  
 — oximinophenylbuttersäuremethylester (H 699).  
 — oximinophenyllessigsäure (H 665, 666).  
 — oximinophenyllessigsäureäthylester (H 665, 666; E I 315).
- Nitro-oximinophenyllessigsäurenitril (H 666).  
 — oxophenylbutancarbonsäuremethylester (E I 337).  
 — oxotriphenylbutylencarbonsäure (H 789).
- Nitrooxy-äthoxybenzoesäure 250.  
 — äthoxybenzotrill (E I 186).  
 — äthoxyphenyllessigsäure 270.  
 — äthoxyphenylsulfonzimtsäurenitril 299.  
 — äthylbenzoesäureacetylhydrazid 160.  
 — äthylbenzoesäurehydrazid 160.  
 — äthylbenzoesäureisopropylidenhydrazid 160.  
 — benzamid 68 (H 119).  
 — benzazid (H 147).  
 — benzhydroxamsäure 67.  
 — benzhydroxamsäureacetat 67.  
 — benzoesäure 66, 67, 84, 85, 106 (H 114, 116, 146, 147, 181; E I 50, 51, 79).  
 — benzoesäureäthylester (H 146, 182).  
 — benzoesäuremethylester (H 146, 182).  
 — benzonitril 67, 68, 85 (H 119, 147, 183; E I 50, 51, 52, 80).  
 — benzophenoncarbonsäure 704 (H 972).  
 — benzoylameisensäure (E I 460).  
 — benzoylbenzoesäure 704.  
 — benzoylvaleriansäure 686.  
 — bromphenylsulfonzimtsäurenitril 298.  
 — carboxybenzoylameisensäure (H 1019).  
 — chlorphenylsulfonzimtsäurenitril 298.  
 — cinnamylmalonsäure (H 524).  
 — cyanstilben (E I 161, 162).  
 — dibenzylcarbonsäure (E I 155).  
 — dihydrotetramethylhämatoxylon (H 466; s. a. H 19, 500).  
 — dihydrotrimethylbrasilon (H 380).  
 — dihydrotrimethylbraailonoxim (H 380).  
 — dimethoxybenzoesäure 347.  
 — dimethoxybenzoesäureäthylester (E I 251).  
 — dimethoxybenzoesäuremethylester 348 (E I 251).  
 — dimethoxymethylbenzophenoncarbonsäure 755, 758.  
 — dimethoxyphenyllessigsäure 349 (E I 252).  
 — dimethylbenzotrill 162, 163.  
 — fluorencarbonsäure 232 (H 355).  
 — formylbenzoesäure (E I 460).  
 — formylbenzoesäuremethylester 676.  
 — hydrozimtsäure 155.  
 — isophthalsäure (H 502).  
 — isophthalsäurenitril (E I 256).  
 — isopropylbenzoesäure 167 (H 273).  
 — isopropylbenzoesäure, Derivate (H 272, 274).
- Nitrooxymethoxy-benzaminozimtsäure 725.  
 — benzoesäure 250, 255 (H 383, 401, 402; E I 175, 184, 185, 193).  
 — benzoesäuremethylester (H 376; E I 185, 193).  
 — benzonitril (E I 186, 194).  
 — benzoylchlorid (E I 194).  
 — cyanstilben (E I 223).  
 — formylbenzoesäure 721 (H 996).  
 — formylbenzoesäuremethylester 721.  
 — methylbenzoesäure (E I 204).  
 — methylbenzoesäuremethylester 275.

- Nitrooxymethoxy-oximinomethylbenzoesäure** (H 997).
- phenylessigsäure (E I 198).
  - phenylessigsäuremethylester (E I 199).
  - phenylsulfonzimtsäurenitril 299.
  - phtalsäure (H 549; E I 275).
  - phtalsäuredimethylester (E I 275).
  - stilbencarbonensäurenitril (E I 223).
- Nitrooxymethylbenzoesäure** 133, 137, 140, 141 (H 214, 217, 218, 224, 226, 232, 237, 238; E I 104).
- Nitrooxymethylbenzoesäure-acetylhydrazid** 130.
- äthylester 142 (H 214, 217, 225, 232, 237).
  - amid (H 225).
  - benzylidenhydrazid 130.
  - butylester 142.
  - chlorid (H 225).
  - hydrazid 130.
  - isopropylidenhydrazid 130.
  - methylester 134 (H 217).
- Nitrooxymethyl-benzonitril** (H 238, 240; E I 100).
- benzophenoncarbonensäure 707.
  - benzoylbenzoesäure 707.
  - isopropylbenzoesäure (H 281).
  - phenylisovaleriansäure 172.
  - zimtsäure 189.
  - zimtsäureäthylester 190.
  - zimtsäuremethylester 189.
- Nitrooxy-naphthoesäure** 211 (H 331, 333, 337; E I 145, 147).
- naphthoesäureäthylester (H 337).
  - naphthoesäuremethylester (H 333, 337).
  - naphthoesäurenitril 206.
  - naphthoylbenzoesäure (H 981).
  - naphthylacrylsäure 222.
  - naphthylcrotonensäure (E I 155).
  - naphthylsulfonzimtsäurenitril 299.
- Nitrooxynitrophenylpropionsäure-äthylester**, Nitrat 151.
- methylester, Nitrat 151.
- Nitrooxyphenyl-essigsäure** 125 (H 189, 210, 212; E I 92, 93).
- essigsäureäthylester (H 189, 212, 213; E I 93).
  - essigsäureiminoäthyläther (H 212).
  - essigsäuremethylester (H 213).
  - essigsäurenitril (H 211; E I 93).
  - glutarsäure 359.
  - glyoxylsäure (E I 460).
  - propionsäure (H 247).
  - propionsäureäthylester (H 247).
  - propionsäuremethylester (H 247).
  - sulfonzimtsäurenitril 298.
  - zimtsäure (H 358).
- Nitrooxy-stilbencarbonensäure** (H 358).
- stilbencarbonensäurenitril (E I 161, 162).
  - styrolcarbonensäure (E I 135).
  - styrylbenzonitril (E I 161, 162).
  - tetrahydronaphthoesäure 193.
  - tetraphenylmethancarbonensäure 246.
  - toluylsäure 137 (H 214, 217, 218, 224, 232, 237, 238; E I 104).
- Nitrooxy-toluylsäure**, Derivate s. bei Nitrooxymethylbenzoesäure.
- tolylsulfonzimtsäurenitril 298, 299.
  - triphenylessigsäure (H 369).
  - zimtsäure 177 (H 294, 299; E I 127, 132).
  - zimtsäureäthylester (H 300; E I 132).
  - zimtsäuremethylester (E I 132).
- Nitro-phenacetylacetessigsäureäthylester** 571.
- phenacylpropionsäuremethylester (E I 337).
- Nitrophenoxy-äthoxybenzoesäure** (H 66, 67, 157).
- äthoxybenzoesäureäthylester (H 74, 160).
  - benzoesäure 93 (H 157, 182).
  - benzoesäureäthylester 107.
  - benzoesäuremethylester (H 159).
  - benzonitril 68, 107.
  - essigsäureäthylestercarbonensäureäthylester (E I 52).
  - essigsäurecarbonensäure (E I 52).
  - methylphenylzimtsäure 235.
  - methylstilbencarbonensäure 235.
- Nitrophenyl-acetonitrilmethyläther** (H 661; E I 314).
- acetylacetoncarbonensäureäthylester 571.
  - acetylpropionsäureäthylester (H 711).
- Nitrophenylbenzoyl-äthylmalonsäurediäthylester** (E I 425).
- äthylmalonsäuredimethylester (E I 425).
  - cyclopropanedicarbonensäure (E I 430).
  - propandicarbonsäurediäthylester (E I 425).
  - propandicarbonsäuredimethylester (E I 425).
  - propylencarbonensäure (E I 373).
  - propylendicarbonsäuredimethylester (E I 428).
  - vinylmalonsäuredimethylester (E I 428).
- Nitrophenyl-brenztraubensäure** 476, 477 (H 684, 685).
- brenztraubensäureäthylester 476, 477.
  - äthylester, Acetat und Benzoat der Enolform 186.
  - brenztraubensäureäthylesteroxim 477.
  - brenztraubensäureamid 477.
  - brenztraubensäuremethylester 476, 477.
  - brenztraubensäuremethylesteroxim 477.
  - brenztraubensäureoxim (H 685).
  - brombrenztraubensäureäthylester 478.
  - cyanbrenztraubensäureäthylester 607.
  - cyanmethan (H 661).
  - cyanmethanmethyläther (H 661; E I 314).
  - cyanmethylnaphthochinon (H 979).
  - cyclohexandioncarbonensäureäthylester (H 827).
  - diacetylhydracrylsäurenitril (H 1004).
  - dihydroresoroylsäureäthylester (H 827).
  - dioxodihydronaphthylacetonitril (H 979).
  - glycerinsäure (H 428).
  - glyoxylsäure 463 (H 664, 665; E I 315).

- Nitrophenylglyoxylsäure-äthylester** (H 665; E I 315).  
 — äthylesteroxim (H 665, 666; E I 315).  
 — amid (H 665).  
 — nitril 463 (H 665, 666).  
 — oxim (H 665, 666).  
**Nitrophenyl-itamalsäure** (H 517).  
 — milchsäure 155 (H 252, 253).  
 — milchsäureamid 156.  
 — milchsäurenitrat (H 257).  
 — milchsäurenitril 156.  
 — sulfonbenzamid (H 133).  
 — sulfonbenzoesäure (H 133, 186).  
 — sulfonbenzoylchlorid (H 133).  
 — sulfonhydrozimsäure (H 256).  
 — sulfonzimsäurenitril 186 (H 306).  
 — thioacetylameisensäure (H 686).  
 — thiosalicylsäure (H 133).  
**Nitrophenylglucosin-dicarbonsäurediäthylester** 408 (H 578).  
 — trimethylätherdicarbonsäure 408.  
**Nitro-phtalonsäure** 606.  
 — phtalonsäurediäthylester 606.  
 — podocarpinsäure (H 327).  
 — protocatechusäureäthylester (H 403).  
 — resorcylsäure (H 382; E I 179, 196).  
 — resorcylsäuredimethyläther 267 (H 406).  
 — salicylamidoxim (H 119).  
 — salicylvaleriansäure 686.  
 — salicylid (E I 27).  
**Nitrosalicylsäure** 66, 67 (H 114, 116; E I 50, 51).  
**Nitrosalicylsäure-äthylester** 66, 67, 68 (H 115, 118; E I 51).  
 — äthylesteressigsäureäthylester (E I 52).  
 — amid 66, 68 (H 116, 119; E I 51).  
 — amidoxim (H 119).  
 — chlorid (H 116).  
 — essigsäure (E I 52).  
 — methylester 66, 68 (H 115, 118).  
 — naphthylester (H 119).  
 — nitril 67, 68 (H 119; E I 50, 51, 52).  
 — phenylester (H 116, 118).  
**Nitrosalol** (H 116, 118).  
**Nitrosiminooximino-phenylpropionsäurenitril** (H 814).  
 — tolylpropionsäurenitril (H 816).  
**Nitroso-acetaminobenzoessäure** (H 803).  
 — acetylanilincarbonensäure (H 803).  
 — äthylanilincarbonensäure (H 802).  
 — äthylanilincarbonensäureäthylester (H 803).  
 — äthylanilincarbonensäuremethylester (H 803).  
 — äthylanthranilsäure (H 802).  
 — äthylanthranilsäureäthylester (H 803).  
 — äthylanthranilsäuremethylester (H 803).  
 — aminobenzoessäure 564.  
 — anthrachinoncarbonensäure 586.  
 — anthranilsäure 564.  
 — anthranilsäureäthylester 565.
- Nitroso-anthranilsäuremethylester** 564.  
 — benzoylpropionsäureäthylester (E I 333).  
**Nitroso-carbäthoxymethyl-anilincarbonensäure** (E I 391).  
 — anilincarbonensäureäthylester (E I 392).  
 — anilincarbonensäuremethylester (E I 392).  
 — anthranilsäure (E I 391).  
 — anthranilsäureäthylester (E I 392).  
 — anthranilsäuremethylester (E I 392).  
**Nitroso-carboxymethyl-anilincarbonensäure** (E I 391).  
 — carboxymethylanthranilsäure (E I 391).  
 — dimethoxybenzoessäure (H 401).  
 — dimethoxybenzoessäuremethylester (E I 193).  
 — dimethoxyformylbenzoessäure (H 996).  
 — formylbenzoessäure (E I 318).  
**Nitrosomethyl-anilincarbonensäure** 564 (H 802).  
 — anilincarbonensäureäthylester 565 (H 803).  
 — anilincarbonensäuremethylester 565 (H 803; E I 392).  
 — anilincarbonensäurephenylester (H 803).  
 — anthranilsäure 564 (H 802).  
 — anthranilsäureäthylester 565 (H 803).  
 — anthranilsäuremethylester 565 (H 803; E I 392).  
 — anthranilsäurephenylester (H 803).  
 — benzoylessigsäureäthylester (E I 333).  
**Nitroso-opiansäure** (H 996).  
 — oxooximinoallylbenzoessäure (H 823).  
 — oxooximinoallylbenzoessäuremethylester (H 823).  
 — oxybenzoessäure 564 (H 114, 802).  
 — oxybenzophenoncarbonensäure (H 971).  
 — oxybenzoylbenzoessäure (H 971).  
 — oxynaphthoesäure 207, 578 (H 828).  
 — oxynaphthoylbenzoessäure (E I 432).  
 — phenolcarbonensäure 564 (H 802).  
 — phenolcarbonensäuremethylester (E I 392).  
 — phenylglycincarbonensäure (E I 391).  
 — salicylsäure 564 (H 802).  
 — salicylsäureäthylester 565.  
 — salicylsäuremethylester 564.  
 — veratrumsäure (H 401).  
 — veratrumsäuremethylester (E I 193).  
**Nitro-styrylglykolsäurenitril** 187.  
 — syringasäure 347.  
 — syringasäureäthylester (E I 251).  
 — syringasäuremethylester 348 (E I 251).

Nitro-tetralolcarbonsäure 193.  
 — tetramethoxyäthylstilbencarbonsäure 398.  
 — tetramethoxyphenylzimtsäure 396.  
 — tetramethoxystilbencarbonsäure 396, 397.  
 — tetrasalicylsäure (E I 27).  
 — thioalicylsäureessigsäure (E I 60).  
 — thymotinsäure (H 281).  
 — toluylbenzoesäure 527.  
 — tolylsulfonzimtsäurenitril 186 (H 306).  
 — triacetoxisophtalsäurediäthylester (H 578).  
 — triäthoxybenzoesäure (H 491).  
 Nitrotrimethoxy-äthylstilbencarbonsäure 373.  
 — benzamid 348 (E I 251).  
 — benzoesäure 348 (H 467, 491; E I 233, 251).  
 — benzoesäureäthylester (H 491).  
 — benzoesäuremethylester 348 (H 467, 491; E I 251).  
 — benzoylacetsäureäthylester 765.  
 — benzoylchlorid 348.  
 — benzoylcyanessigsäureäthylester 770.  
 — benzoylessigsäureäthylester 747.  
 — benzoylessigsäurenitril 747.  
 — benzoylmalonsäurediäthylester 770.  
 — benzoylpropionsäureäthylester 750.  
 — isophtalsäure 408.  
 — isophtalsäurediäthylester 408.  
 — isophtalsäuredimethylester 408.  
 — stilbencarbonsäure (H 527, 528; E I 263).  
 Nitro-trimethylaurindicarbonsäure (E I 519).  
 — trioxisophtalsäurediäthylester 408 (H 578).  
 — vanillinsäure (H 401, 402; E I 193).  
 — vanillinsäurechlorid (E I 194).  
 — vanillinsäuremethylester (E I 193).  
 — vanillinsäurenitril (E I 194).  
 — veratroylbrenztraubensäure 753.  
 — veratrumsäure 266 (H 401, 402; E I 193, 194).  
 — veratrumsäureäthylester (H 403).  
 — veratrumsäureamid (E I 193).  
 — veratrumsäurechlorid (E I 193).  
 — veratrumsäuremethylester 266 (H 402, 403; E I 193, 194).  
 — veratrumsäurenitril 266.  
 Nomenklatur: Anisoyl (H 3).  
 — Carboyl (H 788 Anm.).  
 — Galloyl (H 3).  
 — Oxocarbonsäuren (H 596).  
 — Oxyocarbonsäuren (H 1).  
 — Oxyoxocarbonsäuren (H 943).  
 — -oxalylsäure (Endung) (H 597).  
 — Protocatechuyil (H 3).  
 — Salicyl (H 3).  
 — Terephthalonsäure 606.  
 — Vanilloyl (H 3).  
 — Veratroyl (H 3).  
 Nopinollessigsäure (H 34).  
 Nopinon-carbonsäureäthylester (E I 303).  
 — oxalsäureäthylester (E I 390).  
 Nopinsäure 18 (H 82; E I 15).  
 Nopinsäuremethylester 19.  
 Norbrasilinsäure (H 1042).  
 Norcedrenketosäure 448.

Norcedrenketosäure-methylester 448.  
 — semicarbazon 448.  
 Norciliansäure vgl. 667.  
 Nordesoxybiliansäure vgl. 658.  
 Norhemipinsäure (H 543; E I 274).  
 Norhemipinsäuremethyläther 381 (H 543; E I 274).  
 Normetahemipinsäure 383 (H 552; E I 276).  
 Normetahemipinsäure-äthylester (H 552).  
 — diäthyläther 384.  
 — diäthylester (H 553).  
 — methyläther 383.  
 — methylätheräthyläther 383.  
 Noropiansäure (H 990).  
 Norpinaldehydsäure, Semicarbazon (H 612).  
 Norsantonigsäure 194.

## O.

Obtusatsäure 286.  
 Octylsalicylat 49.  
 Önocarpol 202.  
 Oktaacetylcarminsäure 779.  
 Oktamethoxytriphenylmethancarbonsäure-methylester 418.  
 Oktaoxybenzoid (H 137).  
 Oktaoxyfuchsontricarbonsäure (H 1055).  
 Oleanol 198 Anm.  
 Oleanolsäure 198.  
 Oleanolsäuremethylester 201.  
 Oleinoyl-oxybenzoesäureäthylester (H 75).  
 — salicylsäureäthylester (H 75).  
 Olivetorsäure 731.  
 Ommatinsäure 727.  
 Opiummon (H 994).  
 Opianharntoff (H 993).  
 Opiansäure 719 (H 990; E I 484).  
 Opiansäure-äthylester 720 (H 994).  
 — aminoformylimid (H 993).  
 — anhydrid vgl. 721.  
 — benzoylhydrazon (H 993).  
 — dinitrophenylesteroxim 721.  
 — methylester 720 (H 994; E I 484).  
 — methylestersemicarbazon (H 994).  
 — oxim 720 (H 993).  
 — oximmethyläther 720.  
 — phenacylester (E I 485).  
 — semicarbazon (H 994).  
 Opianschweflige Säure (H 993).  
 Opianyllessigsäure (H 579).  
 Opianylidenpiperiton 738.  
 Opiaurin (H 993).  
 Orchidée (H 76).  
 Orcin-carbonsäure 272, 276, 285 (H 410, 412, 422; E I 201, 205).  
 — carbonsäureäthylester 286.  
 — carbonsäuremethylester 285 (H 430; E I 209).  
 — dicarbonsäure (H 556).  
 — dicarbonsäuredimethylester 388.  
 — tricarbonsäuretrimethylester (H 586).  
 Orsellinoyloxybenzoesäure (E I 202).  
 Orsellinsäure 272 (H 412; E I 201).  
 Orsellinsäure-äthylester 274 (H 414).  
 — carboxyphenylester (E I 202).



- Orsellinsäure-dimethyläther 273 (H 414).  
 — erythritäther, Orsellinsäureester (E I 202).  
 — isoamylester (H 415).  
 — methyläther 273 (H 413; E I 201).  
 — methylester (H 414).  
 Orthophosphorsäure- s. Phosphorsäure-.  
 Orthophosphorsäurechlorid 56 (H 87).  
 Oxalaminophenyl-acrylsäureamid 468  
 (E I 321).  
 — acrylsäurenitril, Amid 469 (E I 323).  
 Oxalimino-phenylpropionsäureamid 468  
 (E I 321).  
 — phenylpropionsäurenitril, Amid 469  
 (E I 323).  
 — tolylpropionsäurenitril (E I 335).  
 Oxalsäurebiscarbomethoxyphenylester (E I 33).  
 Oxalyl-acetessigsäureäthylester (E I 412).  
 — bisbenzoacetodinitril 663.  
 — bisbenzylcyanid 640 (H 912; E I 443).  
 — bischlorbenzylcyanid 640.  
 — bismethylbenzylcyanid 641.  
 — dianthranylcarbonsäure (E I 410).  
 — dianthranyldicarbonsäure (E I 447).  
 — diallylsäuredimethylester (E I 33).  
 -oxalylsäure (Endung) (H 597).  
 Oxatylsäure (H 350).  
 Oximino- s. a. Isonitroso-.  
 Oximino-äthoxybenzoesäure (H 68).  
 — äthylbenzylcyanid (H 706).  
 — äthylphenylpropionsäure (H 710; E I 336).  
 — anisoylessigsäureäthylester (E I 490).  
 — anisoylessigsäuremethylester (E I 489).  
 — benzalbuttersäure (H 731).  
 — benzoylacetamidin (E I 395).  
 — benzoylacetiminoäthyläther (E I 395).  
 — benzoylessigsäureäthylester 566 (H 813;  
 E I 394).  
 — benzoylessigsäuremethylester (H 813;  
 E I 394).  
 — benzoylessigsäurenitril 566 (H 814; E I 395).  
 — benzylbuttersäure (H 710).  
 — benzylvaleriansäure (H 717).  
 — butenylbenzoesäure (H 733).  
 — camphancarbonsäure 446.  
 — carboxyphenyllessigsäurenitril (H 859).  
 — cyanacetophenon 566 (H 814; E I 395).  
 — dimethoxyphenylpropionsäure (H 1000).  
 — dimethyläthylphenylvaleriansäure 497.  
 — dimethylecyclopentancarbonsäure  
 (E I 411).  
 — dimethylecyclopentancarbonsäure-  
 äthylester (E I 412).  
 — dimethylcyclopentenoncarbonsäure 561.  
 — dimethylphenylbuttersäure (H 717).  
 — dimethylphenylönanthsäure (H 724).  
 — dimethylphenylvaleriansäure 495.  
 — diphenyläthyltartronsäurediäthylester 760.  
 — diphenyläthyltartronsäurediäthylester,  
 Acetylderivat 760.  
 — diphenylpropionsäuremethylester 537.  
 — diphenylpropionsäure 522.  
 — fluorencarbonsäure (H 774, 775).  
 — fluorencarbonsäureamid (H 775).  
 Oximino-hydrindonessigsäureäthylester 575  
 (E I 398).  
 — hydrindonessigsäuremethylester 575.  
 — hydrindonylessigsäureäthylester (E I 398).  
 — isopropylphenyllessigsäure (H 713).  
 — methoxybenzoylessigsäureäthylester  
 (E I 489, 490).  
 — methoxybenzoylessigsäuremethylester  
 (E I 489).  
 — methylbenzoesäure 465 (H 669, 671, 672;  
 E I 317).  
 — methylbenzonitril (H 671).  
 — methylsalicylsäure (H 953, 954).  
 — naphthylbuttersäure (E I 353).  
 — nitrophenylpropionsäure (H 685).  
 Oximinophenyl-acethydroxamsäure 458, 459.  
 — acethydroxamsäureimid 462.  
 — acethydroxamsäurechlorid 461.  
 — buttersäure 483 (H 697, 698, 699).  
 — capronsäure (H 716).  
 — ch orphenylbuttersäurenitril (H 763).  
 — chlorphenylpropionsäurenitril (H 755).  
 — crotonsäure 500 (H 727).  
 — cyanpropionsäureäthylester (H 861).  
 — essigsäure 454, 455 (H 655, 656; E I 313).  
 — essigsäureäthylester 456 (H 657).  
 — essigsäureamid 457.  
 — essigsäureamidoxim 462 (H 661).  
 — essigsäureamidoxim, Dibenzoat 463  
 (H 661).  
 — essigsäuremethylester (H 657).  
 — essigsäurenitril 457 (H 660).  
 — essigsäurenitriloxyl vgl. 457.  
 — glutarsäure 608, 609.  
 — glutarsäurediäthylester 608, 609.  
 — propencarbonsäure (E I 344).  
 — propionsäure 472 (H 684; E I 325).  
 — propionsäureäthylester (H 684; E I 326).  
 — propionsäureamid (E I 326).  
 — propionsäurenitril 475 (H 690).  
 — propionylxylessigsäure (E I 326).  
 — propylencarbonsäure (E I 344).  
 — valeriansäure (H 708).  
 — valeriansäureäthylester (H 708).  
 Oximino-pinancarbonsäureamid (H 641).  
 — pinancarbonsäurenitril (H 641).  
 — propylbenzoesäure (H 703).  
 — tolylessigsäurenitril 568 (H 816).  
 — tolylessigsäurenitril 480.  
 — tolylessigsäurenitriloxyl vgl. 480.  
 — tolylpropionsäure (H 703).  
 — trimethoxyphenylpropionsäure 748  
 (H 1018).  
 — trimethylcyclohexanoncarbonsäuremethyl-  
 ester 559.  
 — trimethylcyclopentenoncarbonsäure 561.  
 — trimethylphenyllessigsäureisoamylester  
 (H 714).  
 — trimethylphenylvalerhydroxamsäure 496.  
 — trimethylphenylvaleriansäure 496.  
 Oxoacenaaphthenylbuttersäure 532.  
 Oxoacenaaphthenylidenacetessigsäureäthylester  
 (H 837).

- Oxoäthyl- s. a. Acetyl.  
 Oxoäthyl-benzolcarbonsäure 479, 480 (H 690, 694; E I 330).  
 -- diphenylpentancarbonsäure (E I 369).  
 -- hydrindencarbonsäureäthylester (H 737).  
 -- isopropylcyclopropancarbonsäure 427.  
 -- phenylbutancarbonsäure (E I 341).  
 -- phenylbutancarbonsäureäthylester (H 721; E I 341).  
 -- phenylbuttersäure 494 (H 718).  
 -- phenyllessigsäure (H 706).  
 -- phenylhexylencarbonsäureäthylester (H 739).  
 -- phenylpropancarbonsäure 494 (H 718).  
 -- phenylpropionsäure (H 710).  
 -- tetrahydronaphthalinessigsäure 509.  
 Oxoaminophenyl-amylencarbonsäureäthylester (H 820, 821).  
 -- vinyllessigsäure (E I 395).  
 -- vinyllessigsäureamid (E I 396).  
 Oxo-anthracendihydrincarbonsäure 536 (H 776).  
 -- benzhydrylbernsteinsäureäthylester (E I 422).  
 -- benzhydrylbernsteinsäurediäthylester (E I 423).  
 -- benzoylcapronsäure 572.  
 -- benzoylcapronsäuremethylester 572.  
 -- benzoylphenyllessigsäurenitril (E I 400).  
 Oxobenzyl-bernsteinsäurediäthylester (H 864; E I 419).  
 -- butancarbonsäure (H 716; E I 339).  
 -- butandicarbonsäurediäthylester (H 872).  
 -- buttersäure 489 (H 710).  
 -- heptandicarbonsäurediäthylester (E I 421).  
 -- pentancarbonsäureäthylester (H 721).  
 -- pentancarbonsäureamid 495.  
 -- pentandicarbonsäurediäthylester (E I 421).  
 -- valeriansäure (H 716; E I 339).  
 Oxobromdioxohydrindylindencarbonsäure (H 891).  
 -- bromphenylbernsteinsäure (E I 417).  
 -- butenylbenzolcarbonsäure 504.  
 -- butenyl-naphthalincarbonsäureäthylester (H 761).  
 -- butenyl-naphthoesäureäthylester (H 761).  
 -- butylbenzoesäure 491 (H 712).  
 -- butylbenzolcarbonsäure 491 (H 712).  
 -- butylbenzylacetessigsäure (H 822).  
 -- camphenilolensäure 436.  
 -- camphenilolensäuresemicarbazon 436.  
 -- campholensäure 438, 439.  
 -- campholensäuresemicarbazon 438, 439.  
 -- carbäthoxycyclopentylidenessigsäureäthylester 598.  
 Oxocarbonsäuren mit 3 O-Atomen 419 (H 596; E I 291).  
 -- mit 4 O-Atomen 556 (H 792; E I 386).  
 -- mit 5 O-Atomen 593 (H 845; E I 410).  
 -- mit 6 O-Atomen 631 (H 893; E I 433).  
 -- mit 7 O-Atomen 652 (H 924; E I 447).  
 Oxocarbonsäuren mit 8 O-Atomen 661 (H 934; E I 453).  
 -- mit 9 O-Atomen 665 (H 937; E I 454).  
 -- mit 10 O-Atomen 667 (H 939; E I 455).  
 -- mit 11 u. mehr O-Atomen 669 (H 943).  
 Oxocarboxy-cyclopentylpropandicarbonsäure und Derivate 653.  
 -- cyclopropylpropionsäure (H 846).  
 -- naphthylbutylen, Äthylester (H 761).  
 -- phenäthyltetrahydronaphthalin 543.  
 -- phenyldihydroanthracen 552.  
 -- phenyllessigsäure 604 (H 857; E I 416).  
 -- phenylpropantricarbonsäure (H 937).  
 Oxo-carvacrylessigsäure (H 719).  
 -- chaulmoograssäure und Derivate 448.  
 -- chlorcyclohexylcapronsäure (E I 300).  
 -- cholansäure vgl. 498.  
 -- cholensäure vgl. 510.  
 -- cyclobutylisobuttersäure (H 612).  
 -- cycloheptandiessigsäure, Hydrat 596.  
 -- cycloheptandiessigsäuresemicarbazon 596.  
 -- cycloheptyl-glyoxylsäureäthylester (E I 388).  
 -- cyclohexandiessigsäure 595.  
 -- cyclohexenylcapronsäure (E I 309).  
 Oxocyclohexyl-acetessigsäureäthylester 558.  
 -- buttersäure (H 618).  
 -- capronsäure (E I 299).  
 -- glutarsäure 596.  
 -- glutarsäurediäthylester 596.  
 -- glyoxylsäure 557 (H 793).  
 Oxocyclohexylidenecyanpropionsäureamid (E I 413).  
 Oxocyclohexyl-phenyläthandicarbonsäure 613.  
 -- phenylisobernsteinsäure 613.  
 -- phenylisobernsteinsäurediamid 613.  
 -- phenylpropionsäure 509.  
 -- propionsäureäthylester (H 612).  
 -- propionsäuremethylester (H 612).  
 Oxocyclopentandiessigsäure 594.  
 Oxocyclopentyl-acetylhydrozimtsäureäthylester (E I 399).  
 -- cyanisovaleriansäureäthylester 597.  
 -- essigsäure (H 603).  
 -- glyoxylsäureäthylester (H 793; E I 387).  
 -- isobuttersäure (H 614).  
 -- isovaleriansäure 429.  
 -- phenylbenzoylpropionsäureäthylesterdisemicarbazon (E I 408).  
 -- valeriansäure (E I 297).  
 Oxo-dekahydronaphthoesäureäthylester 440, 441.  
 -- dibenzoylpropandicarbonsäure (E I 452).  
 -- dicarboxymethylenhydrindendicarbonsäuretetraäthylester (H 938).  
 -- dicyandibenzyl (H 884).  
 -- dicyandicyclobutylidendicarbonsäurediamid 666.  
 -- dicyclohexylidendicarbonsäure (H 856).  
 -- dicyclopentylcyanessigsäureäthylester 599.  
 -- dicyclopentylessigsäure 446.  
 -- dicyclopentylessigsäuresemicarbazon 446.  
 -- dicyclopentylmalonsäureäthylesternitril 599.

**Oxo-dicyclopentylvaleriansäure** (E I 310).  
 — dihydroanthracencarbonsäure 536 (H 776).  
 — dihydroanthranylbuttersäure 543.  
 — dimethoxyäthylphenylpropionsäure 731.  
 — dimethyläthylphenylvaleriansäure vgl. 497.  
 — dimethylbutylphenylessigsäure (H 723).  
**Oxodimethylcyclohexenyl-buttersäureäthylester** (H 649).  
 — essigsäureäthylester (H 635; E I 303).  
 — essigsäureäthylestersemicarbazon (H 635).  
 — glyoxylsäure (E I 390).  
 — propionsäureäthylester (H 637).  
**Oxodimethyl-cyclohexylglyoxylsäureäthylester** 559.  
 — cyclohexylidencyanessigsäureäthylester (E I 414).  
 — cyclohexylidenessigsäureamid (E I 303).  
 — cyclopentylessigsäure (H 615).  
 — diphenylmethancarbonsäure 530, 531, 532 (H 766, 767, 768; E I 363).  
 — diphenylmethandicarbonsäure (H 866).  
 — diphenylpentancarbonsäure (H 773).  
 — isopropylcyclopentenyglyoxylsäureäthylester (H 796).  
**Oxodimethylphenyl-butancarbonsäure** 495 (E I 341, 342).  
 — butandicarbonsäure 611.  
 — buttersäure 494 (H 717, 718, 719; E I 340).  
 — buttersäure, Derivate (H 717).  
 — butylencarbonsäure (H 737).  
 — caprinsäure (E I 343).  
 — capronsäure (E I 342).  
 — caprylsäure (E I 343).  
 — crotonsäure (H 736).  
 — essigsäure 488 (H 706, 707).  
 — heptancarbonsäure (E I 343).  
 — hexancarbonsäure 497 (H 724).  
 — hexandicarbonsäure 611.  
 — hexandicarbonsäure, Derivate 612.  
 — isobuttersäureäthylester (H 719).  
 — nonancarbonsäure (E I 343).  
 — önanthsäure 497 (H 724).  
 — pentancarbonsäure 496 (E I 342).  
 — pentandicarbonsäuredimethylester 611.  
 — propancarbonsäure 494 (H 718, 719; E I 340).  
 — propionsäureäthylester (H 713).  
 — propylencarbonsäure (H 736).  
 — propylisobernsteinsäuredimethylester 611.  
 — propylmalonsäure 611.  
 — propylmalonsäuredimethylester 611.  
 — propylmalonsäuremethylester 611.  
 — valerhydroxamsäure 496.  
 — valeriansäure 495 (E I 342).  
 — valeriansäureamid 496.  
 — valeriansäuremethylester 495.  
**Oxo-dioxocyclohexylönanthsäure** (H 854).  
 — dioxohydrindylbutylencarbonsäureäthylester (H 879).

**Oxo-dioxohydrindylindencarbonsäure** (H 891).  
 — dioxyphenylbuttersäure 728.  
 — dioxyphenylpropancarbonsäure 728.  
 — dioxyphenylpropionsäure (H 999).  
**Oxodiphenylamylen-carbonsäurementhylester** (E I 376).  
 — dicarbonsäureäthylesternitril (H 889).  
**Oxodiphenylbutan-carbonsäure** 532 (H 768, 769, 770; E I 364, 365).  
 — carbonsäureäthylester 532 (H 770; E I 364).  
 — carbonsäureamid 533.  
 — carbonsäurementhylester (E I 363).  
 — carbonsäuremethylester 532, 533 (H 768, 769, 770; E I 364).  
 — carbonsäurenitril 533 (H 770).  
 — carbonsäureoxim (H 769).  
 — carbonsäuresemicarbazon (H 769).  
 — dicarbonsäure 620 (H 886; E I 423).  
 — dicarbonsäure, Derivate 620, 621 (H 886; E I 424).  
**Oxodiphenyl-butancarbonsäure** 539, 540 (H 779, 780; E I 372).  
 — buttersäure 528 (H 763, 764; E I 362).  
 — buttersäure, Derivate 528 (H 761—762, 763, 764, 765; E I 362).  
 — butylencarbonsäure 539, 540 (H 779, 780; E I 372).  
 — crotonsäure (H 777).  
 — cyclopentylessigsäure (H 782).  
**Oxidiphenyl-buttersäureäthylester** (H 778).  
 — propancarbonsäureäthylester (H 778).  
 — propionsäure (H 776).  
 — propionsäureäthylester (H 776; E I 370).  
**Oxidiphenyl-heptylencarbonsäure** (E I 377).  
 — hexadiencarbonsäure (E I 377).  
 — hexancarbonsäure (E I 368).  
 — hexandicarbonsäuredimethylester 624.  
 — hexylencarbonsäure (E I 377).  
 — hexylendicarbonsäure (E I 432).  
 — hydrindencarbonsäure 553.  
 — methancarbonsäure 517, 521 (H 747, 752, 753; E I 355, 359).  
 — methandicarbonsäure 617, 618 (H 880, 881, 882, 883; E I 422).  
 — methanpentacarbonsäure (H 943).  
 — methantetracarbonsäure 666 (E I 454).  
 — methantricarbonsäure 660 (H 932).  
 — methoxyphenylvaleriansäure (H 983).  
 — naphthylisobuttersäureäthylester (H 791).  
 — naphthylpropancarbonsäureäthylester (H 791).  
 — oxyphenylbutancarbonsäure, Methyläther (H 983).  
 — pentancarbonsäure (E I 366).  
 — pentancarbonsäure, Derivate (E I 366, 367).  
 — pentandicarbonsäure (H 886).  
**Oxidiphenylpenten- s. Oxodiphenylamylen- Oxophenyl-pivalinsäureäthylester** (H 769).  
 — propancarbonsäure 528 (H 763, 764; E I 362).  
 — propancarbonsäure, Derivate 528 (H 761 bis 762, 763, 764, 765; E I 362).

- Oxodiphenylpropandicarbonsäure-äthylester (E I 422).  
 — diäthylester (E I 423).  
 — dimethylester (H 885; E I 422).  
 — dinitril (H 885).  
 Oxodiphenyl-propencarbonsäure 538 (H 777; E I 370).  
 — propencarbonsäure (H 889).  
 — propionsäure 523.  
 — propionsäureäthylester 523 (H 754).  
 — propionsäureamid (H 754).  
 — propionsäurementhylester (E I 360).  
 — propionsäuremethylester (H 754).  
 — propionsäurenitril (H 755; E I 360).  
 — propionsäureoxim (H 754).  
 — propylencarbonsäure 538 (H 777; E I 370).  
 — propylendicarbonsäure (H 889).  
 — valeriansäure 532 (H 768, 769; E I 364, 365).  
 — valeriansäureäthylester (H 770; E I 364).  
 — valeriansäureamid 533.  
 — valeriansäuremethylester 533 (H 768, 769, 770; E I 364).  
 — valeriansäurenitril 533 (H 770).  
 — valeriansäureoxim (H 769).  
 — valeriansäuresemicarbazon (H 769).  
 Oxo-diphenylylessigsäure (H 754).  
 — diphenylpropencarbonsäure 539.  
 — ditolylbuttersäuremethylester (H 772).  
 — ditolylpropancarbonsäuremethylester (H 772).  
 — fencholensäure 438.  
 — fencholensäuredibromid 438.  
 — fencholensäureoxim 438.  
 — fencholensäuresemicarbazon 438.  
 Oxofluoren- s. a. Fluorenon-.  
 Oxo-fluorencarbonsäure 534, 535 (H 773, 774; E I 370).  
 — fluorendicarbonsäure (H 887; E I 427).  
 — fluorenylberNSTEINSÄUREdiäthylester (E I 427).  
 — fluorenylbuttersäure 541.  
 — formyldiphenylmethancarbonsäure (E I 400).  
 — hexahydrobenzoesäure 421 (H 601, 602, 603; E I 292).  
 — hexahydrotoluylsäure (H 607, 608, 609; E I 293, 294).  
 — hexahydrotoluylsäureäthylester (H 607, 608, 609; E I 293, 294).  
 — hexaphenylcapronsäure 555.  
 — hexaphenylpentancarbonsäure 555.  
 — homocamphersäure 597.  
 — homocamphersäureoxim 597.  
 Oxohydrinden- s. a. Hydrindon-.  
 Oxohydrinden-carbonsäure 502 (E I 345).  
 — carbonsäureäthylester 502 (E I 345).  
 — carbonsäureäthylestersemicarbazon (E I 346).  
 — carbonsäurenitril (H 730; E I 345, 346).  
 — carbonsäuresemicarbazon 502.  
 Oxohydrindylessigsäure 505.  
 Oxo-hydrindylglyoxylsäure 575 (H 825; E I 398).  
 — hydrindylpropionsäure 507.  
 — hydrozimsäure 466, 471 (H 672, 682; E I 319, 324).  
 Oxoimino-acetylhydrindencarbonsäureäthylester (E I 421).  
 — hydrindencarbonsäureäthylester (E I 398).  
 — methylphenylpentancarbonsäurenitril (H 821).  
 — phenylbuttersäure (E I 395).  
 — phenylbuttersäureamid (E I 396).  
 — phenylpentancarbonsäureäthylester (H 820, 821).  
 — phenylpropancarbonsäureäthylesterthiocarbonsäureamid (H 904).  
 — phenylpropandicarbonsäureäthylesteramidin (H 904).  
 Oxo-indenbiscyanessigsäureäthylester (H 938).  
 — indendimalonsäurediäthylesterdinitril (H 938).  
 — indenyllessigsäure (H 742).  
 — indenylmalonsäureäthylesternitril (H 876).  
 — isoamylbenzolcarbonsäure (H 718).  
 — isobutylbenzolcarbonsäure (H 712).  
 Oxoisopropylphenyl-buttersäure 496 (vgl. H 721).  
 — butylencarbonsäureäthylester (H 739).  
 — essigsäure (H 713).  
 — propancarbonsäure 496 (vgl. H 721).  
 — propionsäure 494 (H 718).  
 Oxo-menthenylacetessigsäureäthylester (H 801).  
 — menthenyllessigsäure (H 649).  
 — menthenylmalonsäure, Derivate (H 854).  
 — menthylessigsäure (H 628).  
 — menthylmalonsäure (H 851).  
 — methoxynaphthylbuttersäure 702.  
 — methoxyphenylcapronsäure (E I 467).  
 — methoxyphenylcapronsäureäthylester (E I 467).  
 — methoxyphenylhydroSORBINSÄURE (H 967).  
 Oxomethyl- s. a. Formyl-.  
 Oxomethyl-äthylglutarsäure 327.  
 — äthylphenylbuttersäure (H 721).  
 — äthylphenylpropancarbonsäure (H 721).  
 — aminophenylbutylencarbonsäureäthylester (H 818).  
 — benzolcarbonsäure 464, 465 (H 666, 671; E I 316, 317).  
 — benzoldicarbonsäure 606 (H 859).  
 — butylbenzolcarbonsäure (H 719).  
 — carboxycyclopentancyclohexanspiran 446.  
 — cyclohexenyllessigsäuremethylester (E I 301).  
 — cyclohexylessigsäure 425.  
 — cyclohexylessigsäure, Derivate 425 (H 613).  
 — cyclohexylglyoxylsäure (H 794).  
 — cyclohexylglyoxylsäureäthylester 558 (H 794).  
 — cyclohexyldicyanpropionsäureäthylester (E I 414).

- Oxomethyl-cyclohexylidencyanpropionsäureamid (E I 414).
- cyclohexylidencyanpropionsäurehydrazid (E I 414).
  - cyclohexylisohuttersäure (H 625).
  - cyclohexylisovaleriansäure (H 628).
  - cyclohexylmalonsäure, Derivate 595.
  - cyclohexylpropionsäure (H 618).
  - cyclopentenylisobuttersäure 438.
  - cyclopentyllessigsäure (H 610).
  - cyclopentylglyoxylsäureäthylester (E I 388).
  - cyclopentylisohuttersäure 429.
  - cyclopentylisohuttersäuresemicarbazon 429.
  - cyclopentylisovaleriansäure 433.
  - diphenylbutancarbonsäure (H 772; E I 367).
  - diphenylbutandicarbonsäure (E I 426).
  - diphenylbutylencarbonsäure (H 780).
  - diphenylmethancarbonsäure 525, 528 (H 759, 761; E I 361).
  - diphenylmethandicarbonsäure 619 (H 885).
  - diphenylpentancarbonsäure 534 (E I 368).
  - diphenylpropancarbonsäureäthylester (H 769).
  - hydrindencarbonsäureäthylester 505, 506 (E I 347).
  - hydrindencarbonsäureäthylestersemicarbazon 505.
  - hydrindencarbonsäurenitril (H 734).
  - iminophenylbutancarbonsäureäthylester (H 818).
  - indenyllessigsäure (H 743).
  - isopropylhicyclohexylglyoxylsäureäthylester (H 796).
  - isopropylcarboxymethyldihydrophenanthren, Äthylester (E I 379).
  - isopropylcyclohexylphenyllessigsäurenitril (E I 348).
  - isopropylphenylpropancarbonsäure (H 723).
  - naphthalincarbonsäure 513, 514 (H 746; E I 351).
  - oktahydronaphthyllessigsäure 451.
  - oktalinlessigsäure 451.
  - oktalinlessigsäuresemicarbazon 451.
- Oxomethylphenyl-amylencarbonsäureäthylester (H 737).
- hutancarbonsäure 493 (H 717).
  - butancarbonsäureäthylester 493 (H 717; E I 340).
  - capronsäure 495 (E I 341).
  - heptancarbonsäure (H 723).
  - heptandicarbonsäure (H 873).
  - hexancarbonsäure (H 722).
  - hexencarbonsäure 508.
  - pentancarbonsäure 495 (E I 341).
  - pentancarbonsäureäthylester (H 721).
  - pentancarbonsäuresemicarbazon 495.
  - pentencarbonsäureäthylester (H 737).
  - propancarbonsäureäthylester (H 712; E I 337).
  - propandicarbonsäure 610.
  - propencarbonsäure 503 (H 733).
  - propylencarbonsäure 503 (H 733).
- Oxomethyl-propylphenyllessigsäure (H 719).
- tetrahydronaphthalincarbonsäureäthylester 507.
  - tetrahydronaphthalinlessigsäure 508.
  - tolyldiphenylmethancarbonsäure (E I 383).
  - tolylindencarbonsäure 545.
  - tolylpropancarbonsäure 493.
  - tolylpropancarbonsäureäthylester 493 (H 718).
  - tolylpropancarbonsäureoxim 493.
  - tolylpropencarbonsäure 506.
- Oxonaphthyl-huttersäure 515 (E I 353).
- propancarbonsäure 515 (E I 353).
  - propandicarbonsäure 616.
  - propionsäure (E I 351).
  - propionsäureäthylester 514, 515 (H 746; E I 352).
- Oxonitro-methylphenylpropionsäure (E I 335).
- phenylbuttersäureäthylester 484.
- Oxooximino-camphancarbonsäure 562.
- chlorphenylpropionsäuremethylester 567.
  - cyclohexadienylcrotonsäure (H 816).
  - hydrindenessigsäureäthylester 575.
  - hydrindenessigsäuremethylester 575.
  - methoxyphenylpropionsäureäthylester (E I 489, 490).
  - methoxyphenylpropionsäuremethylester (E I 489).
  - nitrophenylpropionsäure (H 814).
  - nitrophenylpropionsäureäthylester 567 (H 814).
  - phenylhuttersäure (H 815).
  - phenylpropionamidoxim 566.
  - phenylpropionsäureäthylester 566 (H 813; E I 394).
  - phenylpropionsäuremethylester (H 813; E I 394).
  - phenylpropionsäurenitril 566 (H 814; E I 395).
  - tolylpropionamidoxim 568, 569.
  - tolylpropionsäurenitril 568 (H 816).
- Oxo-oxoacenenaphthenylidenbuttersäureäthylester (H 837).
- oxocyclopentylidiphenylpropancarbonsäureäthylesterdisemicarbazon (E I 408).
  - oxocyclopentylphenylhutancarbonsäureäthylester (E I 399).
  - oxomenthenylbuttersäureäthylester (H 801).
  - oxynaphthochinonylpropylencarbonsäure (E I 505).
  - oxynaphthylcrotonsäure (H 972).
  - oxynaphthylpropylencarbonsäure (H 972).
  - oxyphenylamylencarbonsäure, Methyläther (H 967).
  - oxyphenylbutylencarbonsäure (H 966).
  - oxyphenylcapronsäure 685.
  - oxyphenylpropencarbonsäure 689.
  - oxyphenylpropionsäure 677, 678 (H 954, 955; E I 462, 463).
  - oxyphenylpropylendicarbonsäurediäthylester (H 1023).
  - pentamethylphenylbuttersäure (H 724).
  - pentamethylphenyllessigsäure (H 722).

- Oxopentamethylphenylpropancarbonsäure (H 724).
- Oxophenyl-acrylsäuremethylester (E I 343).
- adipinsäure (E I 420).
  - amylen-carbonsäure 506 (H 735; E I 347).
  - amylen-carbonsäureäthylester 506 (H 735).
  - amylen-carbonsäurementhylester (E I 348).
  - amylic-carbonsäure-diäthylester (H 873; E I 421).
  - benzal-amylen-carbonsäure (E I 377).
  - benzyl-butancarbonsäure-äthylester (H 771).
  - benzyl-propancarbonsäure (E I 365).
  - bernsteinsäure, Derivate 607 (H 860, 861; E I 417).
  - brenzweinsäure-diäthylester (H 864; E I 419).
  - butancarbonsäure 488, 489, 490 (H 708, 709, 710, 711; E I 336).
  - butandicarbonsäure 610 (H 868, 869; E I 420).
  - butan-tricarbonsäure-triäthylester 659 (H 928).
  - buten-carbonsäure 503.
  - buten-dicarbonsäure-diäthylester 612.
  - buttersäure 482, 484, 485 (H 696, 699; E I 330, 331).
  - butylen-dicarbonsäure-äthylester-nitril (H 873).
  - butylen-tricarbonsäure, Derivate (H 930).
  - caprinsäure 497 (H 724; E I 343).
  - capronsäure 492 (H 715; E I 338, 339).
  - capronsäurenitril (H 715).
  - caprylsäure 496 (H 722; E I 342).
  - carboxynaphthylpropylen, Methylester (H 786).
  - carboxyphenylpropancarbonsäure 619.
  - carboxyphenylpropen 538 (E I 371).
  - carboxyphenylpropylen 5 8 (E I 371); Derivate (H 777; E I 371).
  - crotonsäure 499 (H 726; E I 344).
  - cyclohexylessigsäure (H 739; E I 348).
  - diphenylmethancarbonsäure (H 786; E I 382).
  - essigsäure 454 (H 654; E I 313).
  - heptadien-carbonsäure (H 743; E I 350).
  - heptan-carbonsäure 496 (H 722; E I 342).
  - heptan-tricarbonsäure-triäthylester (H 930).
  - heptylen-carbonsäure (H 738).
  - hexadien-carbonsäure-äthylester 511 (H 743; E I 350).
  - hexadien-carbonsäure-methylester 511.
  - hexadien-tricarbonsäure-äthylester-dinitril (H 931).
  - hexan-carbonsäure 495 (H 720, 721; E I 340).
  - hexan-carbonsäure, Derivate 494, 495 (H 720; E I 340, 341).
  - hexan-dicarbonsäure, Derivate (H 872).
  - hexen-carbonsäure 507 (E I 348).
  - hexylen-carbonsäure 507 (E I 348).
  - hexylen-carbonsäure-äthylester (H 737).
  - hexylen-carbonsäure-menthylester (E I 348).
  - inden-carbonsäure 544.
  - inden-ylessigsäure (H 781; E I 377).
  - inden-ylpropionsäure (H 781).
  - isobernsteinsäure, Derivate (H 861; E I 418).
- Oxophenyl-isobuttersäure (H 701).
- isopropylphenylbuttersäure (H 772).
  - isopropylphenylpropancarbonsäure (H 772).
  - nonan-carbonsäure 497 (H 724; E I 343).
  - octan-carbonsäure 497.
  - önanthsäure (H 720; E I 340).
  - önanthsäure, Derivate 494 (H 721; E I 340, 341).
  - oktahydrozimtsäure und Derivate 509.
  - pelargonsäure 497.
  - pentadien-carbonsäure (H 742; E I 349).
  - pentan-carbonsäure 492 (H 715; E I 338, 339).
  - pentan-carbonsäure, Derivate 492 (H 715, 716; E I 339, 340).
  - pentandicarbonsäure 610 (H 871).
  - pentandicarbonsäure, Derivate 610, 611 (H 870, 871).
  - pentan-carbonsäure 506 (H 735; E I 347).
  - penten-carbonsäure-äthylester 506 (H 735).
  - pentendicarbonsäure-diäthylester (H 835; E I 421).
  - pivalinsäure-äthylester (H 712; E I 337).
  - propancarbonsäure 482, 484, 485 (H 696, 699, 701; E I 330, 331).
  - propandicarbonsäure 608 (H 865; E I 419).
  - propandicarbonsäure, Derivate 608, 609 (H 864, 865, 866, 867; E I 419, 420).
  - propen-carbonsäure 498, 499 (H 725, 726; E I 343, 344).
  - propionsäure 466, 471 (H 672, 682; E I 319, 324).
  - propylen-carbonsäure 498, 499 (H 725, 726; E I 343, 344).
  - tolyl-butancarbonsäure (E I 366).
  - tolyl-butylen-carbonsäure (E I 376).
  - tolylhexadien-carbonsäure (E I 379).
  - tolylhexan-carbonsäure (E I 369).
  - valeriansäure 488 (H 708, 709; E I 336).
  - vinyl-essigsäure 498 (H 725; E I 343).
- Oxopropylbenzol-carbonsäure 487 (H 701, 702; E I 333).
- Oxotetrahydro-benzoessäure 434 (H 630).
- naphthalin-carbonsäure 504 (E I 347).
  - naphthalin-dicarbonsäure 613.
  - naphthalin-essigsäure 507.
  - naphthalin-propionsäure 507.
  - naphthoesäure 504 (E I 347).
  - naphthylbuttersäure 508.
  - naphthylglyoxylsäure-äthylester 576.
  - naphthylpropandicarbonsäure 613.
- Oxotetralylpropionsäure 507.
- Oxotetramethyl-cyclopentylessigsäurenitril (H 628).
- dicyclopentylidendicarbonsäure (H 857).
  - diphenylmethancarbonsäure (H 772).
  - phenylbuttersäure (H 723).
  - phenylessigsäure (H 720).
  - phenylpropancarbonsäure (H 723).
- Oxotetraphenyl-butancarbonsäure (E I 386).
- butan-carbonsäure-methylester (E I 386).

**Oxotetraphenyl-butancarbonsäurenitril** (H 791).

- buttersäure (H 791).
  - pentancarbonsäuremethylester (H 792).
  - pentancarbonsäurephenylester (H 792).
  - propancarbonsäure (H 791).
  - valeriansäure (E I 386).
  - valeriansäuremethylester (E I 386).
  - valeriansäurenitril (H 791).
- Oxotolyl-butancarbonsäure** 493.
- butancarbonsäure, Derivate 494 (H 718).
  - butancarbonsäure 506.
  - buttersäure (H 712; E I 338).
  - butylencarbonsäureäthylester (H 736).
  - capronsäure (E I 341).
  - crotonsäure 504 (H 734).
  - essigsäure 479, 480 (H 694, 695; E I 330).
  - isobernsteinsäureäthylesternitril (H 868).
  - octancarbonsäure (E I 343).
  - pelargonsäure (E I 343).
  - pentancarbonsäure (E I 341).
  - pivalinsäureäthylester (H 718).
  - propancarbonsäure (H 712; E I 338).
  - propencarbonsäure 504 (H 734).
  - propionsäure (H 703; E I 334, 335).
  - propionsäure, Derivate 487 (H 703, 704; E I 334, 335).
  - propylencarbonsäure 504 (H 734).

**Oxotricarboxycyclopentylpropandicarbonsäurepentaäthylester** 669.**Oxotrimethyl-bicycloheptylessigsäure** (H 650).

- bicycloheptylglykolsäurenitril (H 947; E I 457).
- bicycloheptylgyoxylsäure (H 796).
- bicycloheptylidenessigsäure (H 653; E I 311).
- bicycloheptylidenglykolsäure, Derivate (H 948).
- bicycloheptylpropionsäure 447 (H 651).
- cyclopentenyllessigsäure 438.
- cyclopentenylpropionsäureäthylester (H 641).
- cyclopentyllessigsäure 431 (H 621, 622).
- diphenylmethancarbonsäure (H 770, 771); s. a. Trimethylbenzophenoncarbonsäure.
- hydrindencarbonsäure (H 738).
- isopropylcyclopentenylgyoxylsäureäthylester (E I 391).

**Oxotrimethylphenyl-buttersäure** (H 722).

- capronsäure (E I 342).
- crotonsäure (H 738).
- essigsäure 492 (H 713, 714; E I 338).
- pentancarbonsäure (E I 342).
- propancarbonsäure (H 722).
- propylencarbonsäure (H 738).
- valeriansäure 496 (E I 342).

**Oxotriphenyl-butancarbonsäure** 550, 552 (E I 383, 384).

- butandicarbonsäuredimethylester (E I 432).
- butencarbonsäure (H 788, 789).
- butencarbonsäurenitril 553.
- buttersäure (H 787).
- buttersäure, Derivate 550 (H 787).
- butylencarbonsäure (H 788, 789).

**Oxotriphenyl-hexadiendicarbonsäure** (H 892).

- hexylencarbonsäure (E I 385).
- isobuttersäureäthylester (H 787).
- methylbuttersäureäthylester 552.
- pentadiencarbonsäuremethylester (H 790).
- pentancarbonsäurenitril (H 788).
- propancarbonsäure (H 787).
- propancarbonsäure, Derivate 550 (H 787).
- valeriansäure 550, 551, 552 (E I 383, 384).

**Oxy-abietinsäure** 173.

- acetaminozimtsäure 678.
- acetophenoncarbonsäure 680 (H 954, 957; E I 464).
- acetoximinodiphenylbuttersäuremethylester 709.
- acetoximinophenylchlorphenylbuttersäuremethylester 710.

**Oxyacetoxy-benzoessäure** 252, 258, 262 (H 395; E I 177, 181, 188).

- benzophenoncarbonsäure 739.
- benzophenoncarbonsäureäthylester 740.
- benzophenoncarbonsäuremethylester 739.
- benzoylbenzoessäure 739.
- benzoylbenzoessäureäthylester 740.
- benzoylbenzoessäuremethylester 739.
- benzoyloxylbenzoessäure 341 (E I 241).
- benzylnaphthoesäuremethylester (E I 225).
- isopropylbenzoldipropionsäure (H 561).
- naphthoesäure (H 443).
- terephthalsäure 385.
- zimtsäure 295.

**Oxyaetyl-benzoessäure** 680 (H 957; E I 464).

- benzoessäureäthylester (E I 464).
- benzoessäureoxim (H 957).

**Oxyäthoxy-benzoessäure** 93 (H 379, 386).

- benzoessäureäthylester (H 381).
  - benzoessäuremethylester 96.
  - benzonitril (E I 46, 66, 78).
  - benzophenoncarbonsäure (E I 492).
  - benzophenoncarbonsäureäthylester (E I 492).
  - benzoylbenzoessäure (E I 492).
  - benzoylbenzoessäureäthylester (E I 492).
  - benzoylbrenztraubensäureäthylester (H 1020).
  - benzoylpropionsäure 731.
  - benzylnaphthoesäuremethylester (E I 225).
  - dibenzylcarbonsäure (H 446).
  - diphenyllessigsäure 313 (H 445).
  - hydrozimtsäure (E I 206).
  - methylbenzoessäure (H 421).
  - methylbenzylnaphthoesäuremethylester (E I 227).
  - methylidiphenyllessigsäure (H 446).
  - methylidiphenyllessigsäureamid (H 446).
  - naphthoesäure (H 443).
  - naphthoesäureäthylester (H 443).
  - phenylgyoxylsäure (H 987).
  - propylcamphocarbonsäurenitril (H 39).
  - propylcyanampher (H 39).
- Oxyäthyl-äthersalicylsäurenitril** (E I 46).
- benzoessäure 159 (H 262, 263; s. a. H 14, 388).
  - benzolcarbonsäure 159 (H 262, 263; s. a. H 14, 388).

- Oxyäthyl-cyclohexancarbonssäure** 9.  
 — cyclohexancarbonssäure 17.  
 — cyclohexylessigsäure 11.  
 — cyclohexylessigsäureäthylester 11 (H 18).  
 — cyclopentylessigsäure 10.  
 — cyclopropancarbonssäure (H 4).  
 — diphenylpentancarbonssäure (E I 158).  
 — diphenylpropionsäure (E I 157).  
 — hexahydrobenzoesäure 9.  
 — hydrozimtsäure 169 (H 277; E I 119).  
 — isopropylphenylpropionsäure (H 287).  
 — phenylacrylsäure (E I 140).  
 — phenylacrylsäure, Äthyläther (H 313).  
 — phenylbenzalbuttersäuremethylester (E I 167).  
 — phenylphthalimidin (H 750).  
 — phenylpropionsäure (H 276).  
 — phenylpropylencarbonssäure, Acetat (H 316).  
 — phenylvinylessigsäure, Acetat (H 316).  
 — phenylzimtsäure (E I 166).  
 — salicylamid 56.  
 — stilbencarbonssäure (E I 166).  
 — tetrahydrobenzoesäure 17.  
 — tolylpropionsäure (H 284).  
 — tolylpropionsäureäthylester (H 284).  
 — zimtsäure (H 314; E I 140).  
**Oxyallyl-benzamid** (E I 140).  
 — benzoessäure 189 (E I 139, 140).  
 — benzoessäureäthylester (E I 139, 140).  
 — benzoessäuremethylester (E I 139).  
 — benzolcarbonssäure 189 (E I 139, 140).  
 — phenylacrylsäure 196.  
 — zimtsäure 196.  
 — zimtsäuremethylester 196.  
**Oxy-aminobenzoylpentendicarbonssäure**-diäthylester 568.  
 — amylobenzoessäure 172 (H 284).  
 — amylobenzolcarbonssäure 172 (H 284).  
 — amylocyclohexancarbonssäure 13 (H 26).  
 — amylocyclohexancarbonssäure 22.  
 — amylohexahydrobenzoesäure 13 (H 26).  
 — amyloxytetrahydrobenzoesäure 22 (H 36).  
 — anisoylpropionsäure 730.  
 — anthracencarbonssäure 536 (H 776).  
 — anthrachinoncarbonssäure 742, 743 (H 1010; E I 496).  
 — anthrachinondicarbonssäure 788.  
 — anthrondicarbonssäure 761.  
 — apocamphanamidoxim (E I 16).  
 — apocamphancarbonssäure (E I 15).  
 — apocamphanhydroxamsäure (E I 15).  
 — apocamphersäure (H 460).  
 — aurindicarbonssäure (H 1049).  
 — aurintricarbonssäure (H 1053).  
**Oxybenzal-** s. a. Salicylal-, Salicyliden-.  
**Oxybenzal-acetessigsäure** (H 966).  
 — benzhydrazid 142, 175.  
 — bernsteinsäure (H 523).  
 — biscyanessigsäure (H 589).  
 — biscyanessigsäuremethylester (H 590).  
**Oxybenzaldehydcyanhydrin** 270, 271.
- Oxybenzal-hippursäure** (H 955, 956; E I 463).  
 — lävulinsäure, Methyläther (H 967).  
 — malonitril 362 (H 520).  
**Oxybenzal-malonssäure-** s. a. Benzoylmalonssäure-.  
**Oxybenzal-malonssäure-äthylesternitril** (H 520).  
 — amidnitril 361.  
 — diäthylester 362.  
 — dinitril 362 (H 520).  
 — nitril 361 (H 520; E I 259).  
**Oxybenzal-oxalessigsäure**diäthylester (H 1023).  
 — propenylamidoxim (H 310).  
 — propionsäure 187 (H 308, 311; E I 135).  
 — propionsäureamid (H 309; E I 136).  
 — propionsäurenitril (H 309; E I 136).  
 — valeriansäure (H 716).  
 — valeriansäure, Acetat (H 316).  
**Oxybenzamid** 56, 82, 100 (H 87, 140, 164; E I 43).  
**Oxybenzamid-oxim** (H 141, 171).  
 — oximacetat (H 142, 171).  
 — oximbenzoat (H 171).  
**Oxybenzamin-** s. a. Salicylamino-.  
**Oxybenzamin-dimethylzimtsäure** 685.  
 — essigsäure (H 141, 164; E I 77).  
 — methylzimtsäure 683.  
 — zimtsäure (H 955, 956; E I 463).  
**Oxy-benzanthroncarbonssäure** 715.  
 — benzanthroncarbonssäureäthylester 715.  
 — benzazid (H 142, 175).  
 — benzenylamidoxim (H 141, 171).  
 — benzhydrazid 82 (H 142, 174).  
 — benzhydroxamsäure 60 (H 98, 141; E I 47).  
 — benzhydroxamsäureacetat 60.  
 — benzhydroxamsäurebenzoat 61.  
 — benzhydrylanthrachinoncarbonssäure 744.  
 — benzhydryldiphenylcarbonssäure 246.  
 — benzhydrylnaphthalincarbonssäure (E I 172).  
 — benzhydrylnaphthalsäure 377.  
 — benzhydrylnaphthoesäure (E I 172).  
 — benzid (H 154).  
 — benzilsäure 313.  
 — benziminohydrozimtsäure (H 955, 956; E I 463).  
**Oxybenzoessäure** 25, 79, 88 (H 43, 134, 149; E I 20, 63, 68).  
**Oxybenzoessäure-** s. a. Salicylsäure-.  
**Oxybenzoessäure-äthylester** 47, 81, 96 (H 73, 139, 159; E I 34, 65, 72).  
 — äthylesterpropionsäureäthylester (H 160).  
 — allylester 97.  
 — carbonssäureäthylester 94 (H 158; E I 71).  
 — carbonssäuremethylester (H 157).  
 — carboxyphenylester 82, 99 (H 162; E I 66, 71, 75); s. a. Salicylsalicylsäure.  
 — dichlorisopropylester 49, 97 (H 76, 140, 160).  
 — dichlorpropylester (H 140, 160).  
 — dioxyphenylester (E I 74).  
 — essigsäure (H 138, 158; E I 65, 71).



- Oxybenzoesäure-menthylester 50, 81, 97 (H 76).  
 — menthylester, Phosphat (E I 73).  
 — methoxymethylphenylester (H 161).  
 — methoxymethylphenylester, Phosphat (E I 73).  
 — methoxyphenylester (H 81, 161).  
 — methoxyphenylester, Phosphat (E I 73).  
 — methylester 44, 81, 95 (H 70, 139, 158; E I 31, 65).  
 — methylester, Carbonat (E I 71).  
 — nitrobenzylester 52, 82, 97 (E I 38, 65).  
 — nitrophenylester, Phosphat (E I 65).  
 — phenylester 50 (H 76, 161; E I 37).  
 — propionsäure (H 158).  
 — propylester 97 (H 75, 160).  
 — santalylester, Phosphat (E I 73).  
 Oxy-benzofluorencarbonsäure (E I 170).  
 — benzofulven-carbonsäureessigsäure (vgl. H 526).  
 — benzolcarbonsäure s. Oxybenzoesäure.  
 — benzoldicarbonsäure 352, 353 (H 498, 499, 501, 502, 504, 505; E I 254, 255, 256, 257).  
 — benzoltetracarbonsäure (E I 289).  
 — benzoltricarbonsäure (H 580).  
 — benzonitril 60, 101 (H 96, 141, 167; E I 46, 66, 78).  
 Oxybenzophenon-carbonsäure 702, 703 (H 969, 970, 971; E I 470, 471).  
 — carbonsäureäthylester 704 (H 971; E I 470, 471).  
 — carbonsäuremethylester 704 (H 970, 971).  
 — carbonsäurephenylester (H 972).  
 Oxybenzoyl- s. a. Salicyl-.  
 Oxybenzoyl-acetessigsäure, Methyläther-methylester (H 1004).  
 — acrylsäure 689.  
 — äthylphenylessigsäure (E I 401).  
 — ameisensäure 674 (H 949, 950; E I 458, 459).  
 — azimid (H 142, 175).  
 — benzoessäure 702, 703 (H 969, 970, 971; E I 470, 471).  
 — benzoessäureäthylester 704 (H 971; E I 470, 471).  
 — benzoessäuremethylester 704 (H 970, 971).  
 — benzoessäurephenylester (H 972).  
 — brenztraubensäureäthylester (H 1003).  
 — carboxyglutarsäure 771.  
 — chinasäure 378.  
 — chlorid 55, 82, 100 (E I 43, 66, 77).  
 — chlorid-carbonsäuremethylester (H 163; E I 77).  
 — glycin (H 92, 141, 164; E I 45, 77).  
 — glykolsäure (H 84; E I 40, 66, 74).  
 — glykolsäureamid 99.  
 — hydrazin 82 (H 100, 142, 174).  
 — hydroxylamin 60 (H 98, 141; E I 47).  
 — naphthalincarbonsäure 714.  
 Oxybenzoyl-naphthoesäure 714.  
 — oximinodiphenylbuttersäuremethylester 709.  
 — oximinophenylchlorphenylbuttersäure-methylester 710.  
 — oxybenzamid 82.  
 — oxybenzoesäure 54, 82, 99 (H 162; E I 66, 71, 75, 177, 181, 188).  
 — oxybenzoesäuremethylester (E I 189).  
 — oxybenzoylchlorid 82.  
 — oxybenzoyloxybenzoessäure 99 (H 162; E I 76).  
 — oxyessigsäure (E I 66, 74).  
 — oxyzimtsäure 295.  
 — phthalid 581 (H 830; E I 400).  
 — propantricarbonsäure 771.  
 — propionsäure 682 (H 959).  
 — salicylsäuremethylester, Phosphat (E I 75).  
 — syringasäure (E I 242).  
 — tricarballylsäure 771.  
 — valeriansäure 685.  
 — zimtsäure (H 830; E I 400).  
 Oxybenzyl-benzoessäure 226 (H 346).  
 — benzylidenpropionsäure 236.  
 — bernsteinsäure (H 516, 517).  
 — butancarbonsäure (H 283).  
 — buttersäure (H 277).  
 — capronsäure (H 286).  
 — crotonsäure vgl. 191.  
 — cyanessigsäure 358.  
 — cyanid 113 (H 188, 189, 191; E I 83).  
 — cyclopropan-carbonsäure (H 316).  
 — dicyanbutandicarbonsäure 417.  
 — glutarsäure (H 518).  
 — homophthalsäure (H 529).  
 Oxybenzyliden- s. a. Oxybenzal-, Salicylal-, Salicyliden-.  
 Oxybenzyliden-cyanessigsäure 361 (H 520; E I 259).  
 — malonsäureamidnitril 361.  
 — malonsäurediäthylester 362.  
 — malonsäuredinitril 362.  
 — malonsäurenitril 361 (H 520; E I 259).  
 — propionsäure 187 (H 308, 311; E I 135).  
 Oxybenzyl-malonsäure und Derivate (H 515).  
 — malonsäurenitril 358.  
 — mercaptozimtsäure (E I 214).  
 — naphthalincarbonsäure (E I 167).  
 — naphthoesäure (E I 167).  
 — naphthoesäuremethylester (E I 168).  
 — oxybenzoesäure (E I 174).  
 — pentancarbonsäure (H 286).  
 — propan-dicarbonsäure (H 518).  
 — salicylsäure (E I 218).  
 — toluylsäure (H 349).  
 — valeriansäure 171 (H 283).  
 Oxy-biscarboxymethoxyoxybenzoessäure (H 482; E I 241).  
 — biscarboxyphenyltolylpropan (E I 268).  
 — bisdiphenylessigsäure 246 (E I 172).

- Oxy-bismethoxyphenylpropionsäure 369.  
— bisnitrophenylpropionsäure 227.  
— bisnitrophenylpropionsäuremethylester 227.  
— bisoxyphenylbutancarbonsäure 371.  
— bisoxyphenylvaleriansäure 371.  
— bornylencarbonsäure (vgl. E I 19).  
Oxybrom-benzyl-naphthoesäuremethylester (E I 168).  
— carmin (H 1003).  
— dimethoxybenzoylacrylsäure 751.  
— dimethoxybenzoylacrylsäureäthylester 752.  
— dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester 752.  
— dimethoxybenzoylpropionsäure 749.  
— formylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 480).  
— methoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 225).  
— methoxyphenylbenzoyläthylmalonsäure (E I 517).  
— methoxyphenylpropionsäure 280.  
— methylbenzoesäure (H 232).  
— methylbenzoesäureäthylester (H 226).  
— methylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 169).  
— nitrobenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 168).  
— nitrophenylpropionsäure (H 254).  
— nitrophenylpropionsäureäthylester (H 254).  
— oxynaphthoylbenzoesäure (H 1011).  
— phenylsulfonzimtsäurenitril (H 438, 439).  
Oxy-butylbenzoesäure 169 (H 279).  
— butylbenzocarbonsäure 169 (H 279).  
— camphancarbonsäure 21.  
— camphenilansäure (H 32; E I 16).  
— camphenilonsäure (H 15; E I 9).  
— camphensäure (E I 230).  
— campheramidsäure (H 461; E I 230).  
— camphercarbonsäure (H 946).  
— camphercarbonsäure, Derivate (H 947).  
— camphermethyramidssäure (H 462).  
— camphersäure (H 461, 462).  
— camphersäureamid (H 461; E I 230).  
— camphersäurediäthylester (H 461).  
— camphersäuremethyramid (H 462).  
— campholensäure 18.  
— campholsäure (H 25; E I 13).  
— camphonsäure (H 945).  
— camphopyrsäure (H 460).  
— carbäthoxycyclopentenyldeneessigsäureäthylester 598.  
— carbäthoxycyclopropylpropionitril 326.  
Oxycarbomethoxy-acryloylnaphthochinon 759.  
— naphthylbenzylmalonsäurediäthylester (E I 287).  
— oxybenzoesäure (H 386; E I 182, 188).  
— oxybenzoesäuremethylester (E I 182).  
— oxybenzoyloxycarbomethoxyoxybenzoesäure (E I 179, 184).  
Oxycarbomethoxyoxymethyl-benzoesäure (E I 201).  
— benzoesäuremethylester (E I 202).  
Oxycarbonsäuren mit 3 O-Atomen 3 (H 1; E I 3).  
— mit 4 O-Atomen 247 (H 372; E I 173).  
— mit 5 O-Atomen 324 (H 457; E I 229).  
— mit 6 O-Atomen 377 (H 535; E I 270).  
— mit 7 O-Atomen 404 (H 576; E I 284).  
— mit 8 O-Atomen 414 (H 585; E I 288).  
— mit 9 O-Atomen 417 (H 589; E I 289).  
— mit 10 O-Atomen 418 (H 591; E I 290).  
— mit 11 O-Atomen 418 (H 595; E I 290).  
— mit 13 O-Atomen 418.  
Oxycarboxy-acryloylnaphthochinon 759.  
— benzalcylohexadienoncarbonsäure (H 1032).  
— benzoylanthracen (E I 482).  
— benzoylnaphthalin 713 (H 979; E I 479).  
— benzylglutarsäure (H 584).  
— benzylhydrinden (E I 166).  
— butadienylbiscarboxyphenylbenzochinon 775.  
— fluorenylnaphthalincarbonsäure (E I 270).  
— fluorenylnaphthoesäure (E I 270).  
— methylmercaptobenzoesäure (E I 180).  
— naphthyl-diphenylenessigsäure (E I 270).  
— naphthylpropionsäure (E I 262).  
— phenylacrylsäure (H 863).  
— phenylbrenztraubensäure (H 1021).  
— phenylbuttersäure (H 517).  
— phenylessigsäure (H 511).  
— phenylessigsäurenitril (E I 258).  
— phenylpropionsäure (H 516).  
— phenylthioglykolsäure (E I 180).  
— zimtsäure 363.  
Oxyol-alkoncarbonsäure (H 830).  
Oxychlor-benzoylnaphthalincarbonsäure 714.  
— benzoylnaphthoesäure 714.  
— benzyl-naphthoesäuremethylester 242 (E I 168).  
— formylbenzyl-naphthoesäuremethylester 714 (E I 480).  
— methoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 225).  
Oxychlormethyl-benzoesäure (H 226, 231, 241).  
— benzoesäureäthylester (H 226, 231).  
— benzoesäuremethylester 136 (H 226, 231).  
— benzyl-naphthoesäuremethylester (E I 169).  
— naphthoesäure (H 339).  
— naphthoesäureäthylester (H 339).  
— naphthoesäuremethylester (E I 150).  
Oxychlor-nitrobenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 168).  
— nitrophenylpropionsäure (H 253).  
— nitrophenylpropionsäureäthylester (H 254).  
— nitrophenylpropionsäureamid (H 254).  
— oxynaphthylbenzoesäure 320.  
— phenylbuttersäure (E I 117).  
— phenylpropionsäure (E I 112).  
— phenylsulfonzimtsäurenitril 299 (H 439).

**Oxy-cholansäure** vgl. 173.  
 — chrysofluorencarbonsäure (H 367).  
 — cinnamalpropionsäure (H 326).  
 — cinnamoylacetessigsäureäthylester 736.  
 — cinnamoylacrylsäure (H 968).  
 — cinnamoylorotonsäureäthylester 576 (H 825).  
 — cinnamoylorotonsäurenitril 576.  
 — cinnamoylcumarsäure (E I 124).  
 — cinnamoylphloroglucin (E I 130).  
 — cinnamylidencrotonsäure vgl. 219.  
 — cumarsäure 677, 678 (H 954, 955; E I 462, 463).  
 — cuminsäure (H 271, 272; E I 118).  
 — cuminsäureäthylester (H 272).  
 — cumylpropionsäure (H 285; E I 121).  
**Oxycyan-benzylalkohol** (H 424).  
 — campher (H 947).  
 — dicyclohexyläther (H 5; E I 4).  
 — diphenylmethan 226.  
 — fenchan 20.  
 — fluoren 232.  
 — hexahydrobenzoesäure (H 459).  
 — hexahydrochinolon (E I 413).  
 — hydrozimtsäure 358.  
 — indandion (E I 490).  
 — inden (H 730; E I 345, 346).  
 — methylcampher (H 947; E I 457).  
 — naphthalin 205, 208, 211, 214.  
 — stilben 232 (H 357, 358, 359).  
 — stilbencarbonsäure (H 532).  
 — xylo (E I 115).  
 — zimtsäure 361, 362 (H 520; E I 259).  
 — zimtsäureäthylester (H 520).  
**Oxy-cyclogeraniolancarbonsäure** (H 19, 20, 21).  
 — cyclogeraniolancarbonsäureäthylester (H 20, 21).  
 — cyclogeraniumsäure (H 31).  
 — cycloheptandiessigsäure 329.  
 — cycloheptylessigsäure 8.  
 — cycloheptylessigsäureäthylester 8 (H 13).  
 — cycloheptylessigsäuremethylester (H 13).  
**Oxycyclohexyl-äthantricarbonsäure** 404.  
 — bernsteinsäure 328.  
 — butantricarbonsäure (E I 284).  
 — buttersäure 11.  
 — buttersäureäthylester 11 (H 18).  
 — caprinsäure 15.  
 — caprinsäuremethylester 15.  
 — capronsäure (E I 13).  
 — decancarbonsäure 15.  
 — decylsäure 15.  
 — decylsäuremethylester 15.  
 — dodecancarbonsäure 16.  
 — essigsäure 4, 5, 6, 7 (H 8; E I 5).  
 — essigsäure, Derivate 5 (E I 5).  
 — isobuttersäure 11.  
 — isobuttersäureäthylester 11 (H 18; E I 11).  
 — laurinsäure 15.  
 — laurinsäuremethylester 16.

**Oxycyclohexyl-malonsäure** 327.  
 — malonsäureäthylesterhydrazid 328.  
 — malonsäurediamid 328.  
 — malonsäuredihydrazid 328.  
 — nonancarbonsäure 15.  
 — nonylsäure 15.  
 — nonylsäuremethylester 15.  
 — octancarbonsäure 15.  
 — pelargonsäure 15.  
 — pelargonsäuremethylester 15.  
 — pentantricarbonsäure (E I 284).  
 — propionsäure 8 (E I 8).  
 — propionsäureäthylester 9 (H 13; E I 8).  
 — propionsäuremethylester (E I 8).  
 — tridecylsäure 16.  
 — tridecylsäuremethylester 16.  
 — undecancarbonsäure 15.  
 — undecancarbonsäuremethylester 16.  
 — undecylsäure 15.  
 — undecylsäuremethylester 15.  
**Oxycyclopentenyl-decancarbonsäure** 23.  
 — decancarbonsäuremethylester 23.  
**Oxycyclopentyl-bernsteinsäure** (E I 229).  
 — buttersäure 9.  
 — buttersäureäthylester 10.  
 — decancarbonsäure 15.  
 — dicyanäthandicarbonsäure 417.  
 — dicyanbernsteinsäure 417.  
 — dodecancarbonsäure 16.  
 — essigsäure 4 (E I 4).  
 — essigsäureäthylester (H 6; E I 5).  
 — essigsäuremethylester (H 6).  
 — fumarsäure (E I 231).  
 — propionsäure 8 (H 12).  
 — propionsäureäthylester 8.  
 — tridecylsäure 16.  
 — tridecylsäuremethylester 16.  
 — undecylsäure 15.  
 — undecylsäuremethylester 15.  
**Oxy-cyclopropylpropionsäure** (E I 3).  
 — dekahydronaphthalincarbonsäure 19.  
 — dekahydronaphthalinessigsäure 22.  
 — desoxybenzoincarbonsäure (H 973).  
 — desoxybenzoincarbonsäure, Derivate (H 972, 973).  
 — diacetoxybenzoesäure 332, 341 (H 482; E I 240).  
 — diacetoxybenzoesäuremethylester (H 470).  
 — diacetylvinylbenzoesäuremethylester 736.  
 — diäthoxybenzoesäureäthylester 335.  
 — diäthoxyphenylessigsäure (H 493).  
 — diallylbenzoesäure (E I 143).  
 — diallylbenzoesäureäthylester (E I 143).  
 — diallylbenzoesäuremethylester (E I 143).  
 — diallylbenzolcarbonsäure (E I 143).  
 — dibenzohydrylbenzoesäure 247.  
 — dibenzoyloxybenzoesäure 341.  
 — dibenzylbuttersäure 230.  
 — dibenzylcarbonsäure 227 (H 346, 347; E I 155).  
 — dibenzylidicarbonsäure (H 529).  
 — dibenzylidicarbonsäure, Lacton vgl. 372.  
 — dibenzyllessigsäure (H 350).  
 — dibrompropylbenzoesäure (E I 118).

Oxy-dicarbäthoxymethylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 287).

— dicarboxyphenylessigsäure (H 581; E I 286).

— dicarboxyphenylessigsäuretriäthylester (H 581).

— dichloracetylbenzoesäure 680.

— dicyanstilben (H 884).

— dicyclohexylessigsäure 23.

Oxydihydro-abietinsäure 173.

— campholensäure (H 24, 25; E I 13).

— campholytsäure (H 17; E I 10, 11).

— cyclogeraniumsäurenitril (H 19).

— fencholensäure (H 22, 23, 24).

— hedragansäurelacton 513 Anm.

— isolauronolsäure (H 16).

— lauronolsäure (H 16; E I 10).

— naphthalincarbonensäure 504.

— naphthoesäure 504.

— naphthoesäureäthylester 504.

— prehnitsäure (H 589).

— toluylsäure (H 632).

Oxy-diisopropyldiphenylmethancarbonensäure (H 353).

— diketohydrindencarbonensäureäthylester (H 1005).

— diketohydrindencarbonensäurenitril (E I 490).

Oxydimethoxy-benzoesäure 332, 333, 334, 340 (H 465, 469; 480; E I 234, 235, 239, 240).

— benzoesäureäthylester (E I 243).

— benzoesäureisoamylester 344 (E I 244, 571).

— benzoesäuremethylester 343 (H 467, 470, 484; E I 234, 236, 242).

— benzoylameisensäure (E I 501).

— benzoylbrenztraubensäureäthylester (H 1038).

— benzoylessigsäureäthylester 746.

— benzoylepropionsäure (E I 502).

— benzoylepropionsäuremethylester (E I 502).

— benzyl-naphthoesäuremethylester (E I 266).

— dibenzylcarbonensäure 370.

— dihydroisocumarin (E I 487).

— dimethylbenzoesäure (H 496).

— dimethylbenzoesäuremethylester (H 496).

— diphenylmethancarbonensäure 369.

— fuchsoncarbonensäure (H 993).

— hydrozimtsäureamid 350.

— isophthalsäure 406.

— isophthalsäurediäthylester 407.

— methylbenzophenoncarbonensäure 755, 756, 757, 758.

— methyldiphenylessigsäure 370.

— methyldiphenylmethancarbonensäure 370, 371.

— naphthoesäure (E I 261).

— phenanthrencarbonensäure (H 531).

Oxydimethylphenyl-acetamid 348.

— brenztraubensäure 747.

— buttersäureäthylester vgl. 351.

— essigsäure 348 (H 492, 493; E I 252).

— essigsäureäthylester (H 493).

— essigsäuremethylester (H 493).

— essigsäurenitril (H 494; E I 252).

Oxydimethoxyphenyl-hydrozimtsäure (E I 262).

— hydrozimtsäureamid (E I 262).

— propionsäureamid 350.

— tartronsäurediäthylester (E I 288).

Oxydimethoxy-phthalid 719 (H 990; E I 494).

— phthalidcarbonensäure 763 (H 1038; E I 515).

— phthalsäure 404, 405.

— stilbencarbonensäure (H 527).

— triphenylmethancarbonensäure (H 533).

— triphenylmethancarbonensäuremethylester (H 533).

— zimtsäure 353, 354, 722 Anm. (H 508; E I 257); s. a. Sinapinsäure.

Oxydimethyl- s. a. Methyloxymethyl-.

Oxydimethyl-benzoesäure 162, 163, 164 (H 263, 264, 265, 266; E I 116).

— benzoesäure, Derivate (H 263, 265, 266).

— benzolcarbonensäure 162, 163, 164 (H 263, 264, 265, 266; E I 116).

— benzoldicarbonensäure (H 516).

— benzonitril 161, 162 (H 266).

— benzophenoncarbonensäure 711 (H 975; E I 474).

— benzoylameisensäure 684.

— benzoylbenzoesäure 711 (H 975; E I 474).

— benzylbuttersäure (H 286).

— bicycloheptylessigsäure (H 34).

— butylphenylessigsäure (H 287).

— carboxycyclopropylisobuttersäure 329.

— carboxymethylcyclobutylpropionitril 329.

— carboxyphenylessigsäure 359.

— carboxyphenylpropylencarbonensäure (E I 260).

— cyanhexahydrobenzoesäure (H 461).

— cyclohexenylidencyanessigsäureäthylester (E I 414).

— cyclohexylessigsäure (E I 11).

— cyclopentylessigsäure (H 15).

— dihydronaphthalinpropionsäure 196.

— dihydronaphthylpropionsäure 196.

— dimethylphenyläthyl-diphenylpimelinsäure (E I 269).

— diphenylbuttersäure (H 353; E I 158).

— diphenyldimethylphenyläthylheptan-dicarbonensäure (E I 269).

— diphenylglutarsäure (H 530).

— diphenylmethancarbonensäure 229 (H 352).

— diphenylmethylphenyläthylpimelinsäure (E I 269).

— diphenylpropancarbonensäure (E I 158).

— diphenylpropionsäureäthylester (H 352; E I 158).

— diphenylvaleriansäure 230.

— fuchsoncarbonensäure (H 993).

— hexahydroisophthalsäure (H 461).

— hydrozimtsäureäthylester (E I 119).

— isophthalsäure (H 516).

— isopropylphenylpropionsäure (H 287).

— methylphenyläthyl-diphenylpimelinsäure (E I 269).

— naphthalinpropionsäure 220.

— naphthylpropionsäure 220.

- Oxydimethyloktahydrophenanthrencarbon-  
säure 197 (H 326).
- Oxydimethylphenyl-acrylsäure 191 (H 316).  
— benzoylbuttersäure (E I 475).  
— butancarbonensäure (H 286).  
— buttersäure (E I 121).  
— buttersäureäthylester (H 284).  
— butyrolacton (H 717).  
— essigsäure 167 (H 274, 275).  
— glyoxylsäure 684.  
— malonsäurediäthylester (H 517).  
— malonsäuredimethylester (H 517).  
— propencarbonensäure (E I 121).  
— propionsäure 169 (H 277; E I 119).  
— propylencarbonensäure (E I 142).
- Oxydimethyl-tetrahydronaphthylpropion-  
säure 194 (H 317, 323; s. a. H 17, 346  
Anm.).  
— tetralylessigsäure 194.  
— tetralylpropionsäure 194 (H 317, 323).  
— tolylpropionsäure (H 284).  
— triphenylessigsäure (H 370).  
— triphenylmethancarbonensäure (H 370).  
— triphenylvaleriansäure (E I 171).  
— zimtsäure 191 (H 315, 316).
- Oxydioxo-dihydronaphthylelessigsäure (H 1006).  
— diphenylbutandicarbonensäure (H 1045).  
— hydrindencarbonensäureäthylester (H 1005).  
— hydrindencarbonensäurenitril (E I 490).
- Oxydioxy-benzoyloxybenzoesäure 253  
(E I 178, 183, 191).  
— methylbenzoyloxy-methylbenzoesäureoxy-  
methylcarboxyphenylester 274 (H 417;  
E I 204).  
— phenoxyochinonylisobuttersäure  
(H 1037).  
— phenoxyoxydioxocyclohexadienylisobntter-  
säure (H 1037).  
— phenylpropionsäure (H 495).
- Oxydiphenoxy-anthrondicarbonensäure 772.  
— oxodihydroanthracendicarbonensäure 772.
- Oxydiphensäure (H 527; E I 262).
- Oxydiphenyl-acetyläthylendiamin (E I 151).  
— acrylsäure (E I 160).  
— adipinsäure (E I 264).  
— äthancarbonensäure 228 (H 348; E I 156).  
— ätherdicarbonensäure 262.  
— amylencarbonensäureäthylester (E I 166).  
— amylencarbonensäurenitril 239 (H 363).  
— amylenlicarbonensäurenitril (H 532).  
— benzylmaleid (H 788).  
— benzylvaleriansäure 245.  
— brezweinsäure (H 530).  
— butancarbonensäure 229 (H 352; E I 157).  
— butandicarbonensäure (E I 264).  
— butencarbonensäure 236 (H 362; E I 165).  
— butencarbonensäuremethylester 237 (E I 165).  
— buttersäure (H 351, 352).  
— butylencarbonensäure 236 (H 362; E I 165).  
— butylendicarbonensäure (E I 265).  
— butyraldehydecyanhydrin (E I 221).  
— butyrophenenoncarbonensäurenitril 716.  
— carbonensäure 221 (H 339, 340, 341).  
— crotonsäure (E I 164).  
— cyanamylencarbonensäure (H 532).
- Oxydiphenyl-cyanbutyrophenenon 716.  
— dicarbonensäure (H 527; E I 262).  
— dicarbonensäuredimethylester (E I 263).  
— dicarbonensäuremethylester (E I 263).  
— dihydromuconensäure (E I 265).
- Oxydiphenylen-acrylsäure (H 776).  
— acrylsäuremethylester 536.  
— butylenlicarbonensäure (E I 266).  
— dihydromuconensäure (E I 266).  
— essigsäure 231 (H 354; E I 158).  
— propionsäure 234 (E I 164).
- Oxydiphenylessigsäure 223 (H 341, 342; E I 151).  
Oxydiphenylessigsäure- s. a. Benzilsäure-  
Oxydiphenylessigsäure-äthylester (H 341;  
E I 151).  
— amid (H 341).  
— aminoäthylamid (E I 151).  
— benzalhydrazid (H 342).  
— hydrazid (H 341).  
— methylamid (H 341).
- Oxydiphenyl-hexadiencarbonensäuremethylester  
(E I 167).  
— hexylencarbonensäuremethylester (E I 167).  
— isobuttersäure 228 (H 350; E I 156).  
— isobuttersäureäthylester 228, 229  
(E I 157).  
— isobuttersäuremethylester (E I 157).  
— methancarbonensäure 223, 226 (H 341, 342,  
345, 346; E I 151).  
— methancarbonensäurenitril 226.  
— methandicarbonensäure 372 (H 528, 529).  
— methantetracarbonensäure (E I 289).
- Oxydiphenylmethyl- s. a. Oxybenzhydryl-  
Oxydiphenyl-methylphenyläthylheptandi-  
carbonensäure (E I 269).  
— nitrobenzylmaleid (H 789).  
— pentandicarbonensäure (H 530).
- Oxydiphenyl-penten- s. a. Oxydiphenyl-  
amylen-.
- Oxydiphenyl-pentencarbonensäurenitril 239  
(H 363).  
— phenacylhexylencarbonensäure (E I 482).  
— phenäthylpentandicarbonensäure (E I 268).  
— phenäthylpimelinsäure (E I 268).  
— pivalinsäureäthylester (H 352; E I 158).  
— propencarbonensäure 228 (H 350, 351, 352;  
E I 156).  
— propandicarbonensäure (H 530).  
— propencarbonensäure (H 361, 362; E I 164).  
— propioniminoäthyläther (H 348).  
— propionsäure 227, 228 (H 347, 348;  
E I 155, 156).  
— propionsäureäthylester 228 (H 348; E I 156).  
— propionsäurenitril (H 349).  
— propionyloxydiphenylpropionsäure (H 348).  
— propylbernsteinsäure (H 530).  
— propylencarbonensäure (H 361, 362; E I 164).  
— propylmalonsäure (E I 264).  
— sulfidcarbonensäure 71.  
— valeriansäure 229 (H 352; E I 157).  
— vinylessigsäure (H 361, 362).
- Oxydipropylbenzoesäure (E I 121).  
— dipropylbenzocarbonensäure (E I 121).  
— dithiobenzoesäure 78 (H 134; E I 60).  
— dithiobenzoesäureäthylester 110 (E I 60).

- Oxy-dithiobenzoesäuremethylester** 110 (E I 60).  
 — dithionaphthoesäure (H 333).  
 — ditolylbuttersäure (H 353).  
 — ditolylessigsäure 229 (H 352).  
 — ditolylpropioncarbonsäure (H 353).  
 — divanillylbuttersäure 412.  
 — divaricatisäure 351.  
 — divaricatisäure, Acetylderivat 351.  
 — divarinmethyläther 351.  
 — durylsäure (H 275).  
 — fenchensäure (H 33; E I 16, 17).  
 — fencholsäure (H 24).  
 — fluorencarbonsäure 231 (H 353, 354; E I 158).  
 — fluorencarbonsäureäthylester (H 354; E I 159).  
 — fluorencarbonsäureamid (H 353).  
 — fluorencarbonsäuremethylester (H 354).  
 — fluorencarbonsäurenitril 232.  
 — fluorenoncarbonsäure 738 (H 975).  
 — fluorenoncarbonsäuremethylester (H 975).  
 — fluorenyldiphenylcarbonsäure (H 371).  
 — fluorenylidenessigsäure vgl. 241 (H 776).  
**Oxyformyl-benzoesäure** 675 (H 951, 952, 953, 954; E I 460).  
 — benzoessäureäthylester 676 (E I 460).  
 — benzoessäuremethylester 675, 676.  
 — benzoessäuremethylesterazin 676.  
 — benzoessäuremethylesteroxim 676.  
 — benzoessäuremethylestersemicarbazon 676.  
 — isophthalsäure (H 1019, 1020).  
 — naphthoesäure (H 969; E I 469).  
 — triphenylessigsäure (E I 481).  
 — triphenylessigsäure, Derivate (E I 482).  
 — triphenylmethancarbonsäure (E I 481).  
**Oxy-fuchsoncarbonsäure, Derivate** (H 982, 983).  
 — hedragonsäuremethylester 694.  
 — hedragonsäuremethylesteroxim 695.  
 — hemipinsäure 405.  
 — heptadecadienylbenzoessäure 197.  
 — heptadecadienylbenzoessäuremethylester 197.  
**Oxyhexahydro-benzoessäure** 4, 79, 89 (H 4, 5, 6; E I 4).  
 — isophthalsäure (H 459).  
 — terephthalsäure (H 459).  
 — tolylsäure 7, 8 (H 8, 9, 10, 11, 12; E I 6, 7).  
 — tolylsäureäthylester (E I 7).  
 — tolylsäureamid (H 10).  
 — tolylsäurenitril 7, 8 (H 10; E I 6).  
 — xylylsäure (H 15; E I 8).  
**Oxy-hippuraldehyd** (H 94).  
 — hippursäure 57 (H 92, 141, 164; E I 45, 77).  
 — hippursäureäthylester (E I 45).  
 — homofenchonsäurediäthylester (E I 231).  
 — homophthalsäure (H 511).  
 — homopinsäure (H 462).  
 — hydnocarpussäure 23.  
 — hydratropasäure 156, 158 (H 258, 259, 261; E I 113, 114).  
 — hydrindencarbonsäure (H 313).  
**Oxy-hydrindencarbonsäurenitril** 190.  
 — hydrochinoncarbonsäure 334 (H 468; E I 233).  
 — hydrochinontrimethylätherdicarbonsäure (E I 284).  
 — hydrocumarsäure 281, 282 (H 426; E I 206).  
**Oxyhydrozimtsäure** 143, 145, 147, 152 (H 241, 244, 248, 256; E I 105, 106, 108, 111).  
**Oxyhydrozimtsäure- s. a. Hydrocumarsäure-, Oxyphehylpropionsäure-.**  
**Oxyhydrozimtsäurenitril** 144, 146 (E I 107).  
 — indencarbonsäure (E I 345).  
 — indencarbonsäureäthylester 502 (E I 345).  
 — indencarbonsäurenitril (H 730; E I 345, 346).  
 — indenylglyoxylsäure (H 968).  
 — indoncarbonsäure 574 (H 823; E I 397).  
 — indoncarbonsäureäthylester 574 (H 823; E I 397).  
 — indoncarbonsäuremethylester 574.  
 — isoamylloxycyclohexylelessigsäureäthylester 247.  
 — isocamylphenyläthylmalonsäure (H 519).  
 — isocampfersäure (E I 230).  
 — isodurylsäure (H 275).  
 — isofenchocampfersäure (E I 230).  
**Oxyisophthalsäure** 352 (H 501, 502, 504; E I 255, 256, 257).  
**Oxyisophthalsäure-äthylester** (H 503).  
 — äthylesterphenylester (H 504).  
 — amid (E I 256).  
 — diäthylester 352 (H 504, 505).  
 — diamid (H 504).  
 — dimethylester (H 502, 503, 505; E I 256).  
 — diphenylester (H 502).  
 — methylester (H 502; E I 256).  
 — methylesteramid (E I 256).  
**Oxyisopropenyl-benzoessäure** (H 312).  
 — benzolcarbonsäure (H 312).  
**Oxyisopropyl-benzamid** (H 273).  
 — benzoessäure 166 (H 271, 272; E I 118).  
 — benzoessäureäthylester (H 272).  
 — benzolcarbonsäure 166 (H 271, 272; E I 118).  
 — benzoldicarbonsäure (H 517; E I 258).  
 — benzonitril (H 273).  
 — benzylbernsteinsäure (H 519).  
 — cyclohexancarbonsäure 11.  
 — cyclopentancarbonsäure (H 15; E I 9).  
 — cyclopentylelessigsäure (E I 12).  
 — diphenyltricarbonsäure (E I 287).  
 — fluorenoncarbonsäure (H 976; E I 477).  
 — hexahydrobenzoessäure 11.  
 — isophthalsäure (E I 258).  
 — phenylacrylsäure 494 (H 316, 718).  
 — phenylbutancarbonsäure (H 287).  
 — phenylelessigsäure (H 279; E I 120).  
 — phenylhydrozimtsäureäthylester (E I 158).  
 — phenylisobuttersäure (H 286).  
 — phenylpivalinsäure (H 287).  
 — phenylpropancarbonsäure (H 286).  
 — phenylpropandicarbonsäure (H 519).  
 — phenylpropionsäure (H 283, 285; E I 121).  
 — phenylpropionsäureäthylester (H 283).  
 — salicylsäure (H 433).  
 — zimtsäure 494 (H 316, 718).

- Oxyjodmethyl-benzoessäure (H 232).  
 — benzoessäuremethylester (H 232).  
 Oxyketo- s. a. Oxyoxo-.  
 Oxyketo-dihydrochaulmoograsssäuremethyl-  
 ester (H 945).  
 — dihydrocylogeraniumssäure (H 945).  
 — dihydronaphthoesäure (H 967).  
 — hexahydroterephthalsäurediäthylester  
 (H 1013).  
 — hexahydroterephthalsäuredimethylester  
 (H 1013).  
 Oxykresoxy- s. a. Oxytolyloxy-.  
 Oxykresoxy-methylbenzoessäure (H 421).  
 — phenylpropionsäure (H 428).  
 Oxy-lauronsäure (H 18).  
 — lepidensäure (H 791).  
 — lithobiliansäure vgl. 409.  
 — mandelsäure (H 410, 412; E I 199).  
 — mandelsäureamid, Dibenzoat (E I 200).  
 — mandelsäurenitril 270, 271.  
 — mandelsäurenitril, Dibenzoat (E I 200).  
 — menthenylessigsäure (H 36).  
 — menthenylessigsäureäthylester (H 37).  
 — menthenylessigsäuremethylester (H 36).  
 — menthenylessigsäure 13, 14 (H 26, 27;  
 E I 13).  
 — mercaptobenzoessäure 259.  
 — mercaptodiphthalätherdicarbonsäure-  
 dimethylester 310, 311.  
 — mercaptozimtsäure (E I 464).  
 — mesitylensäure (H 265, 266).  
 Oxymethoxy-äthoxybenzoessäuremethylester  
 334.  
 — allylbenzoessäure (H 441; E I 215).  
 Oxymethoxybenzal- s. a. Vanillal-, Vanilly-  
 liden-.  
 Oxymethoxybenzal-acetessigsäureäthylester  
 (H 1003; E I 490).  
 — cyanacetophenon (E I 494).  
 — cyanessigsäure 392 (E I 278).  
 — cyansigsäureäthylester 392 (E I 279).  
 — malonsäure (H 561).  
 — malonsäureäthylesternitril (E I 279).  
 — malonsäureamidnitril (H 562).  
 — malonsäurediäthylester (H 562;  
 E I 278).  
 — malonsäurenitril 392 (E I 278).  
 Oxymethoxy-benzamidoxim (H 399).  
 — benzaminocessigsäure (E I 192).  
 — benzaminozimtsäure 724 (E I 486).  
 — benzaminozimtsäureäthylester 724.  
 — benziminohydrozimtsäure (E I 486).  
 Oxymethoxybenzoessäure 249, 252, 261, 267  
 (H 376, 378, 379, 385, 392, 393; E I 174,  
 177, 181, 186, 187).  
 Oxymethoxybenzoessäure- s. a. Isovanillin-  
 säure-, Vanillinsäure-.  
 Oxymethoxybenzoessäure-äthylester 263 (H 397;  
 E I 178).  
 — carboxyphenylester (E I 190).  
 — methoxyformylphenylester (E I 190).  
 — methylester 252, 263 (H 376, 391, 386, 396,  
 405; E I 174, 178, 182, 189).  
 — nitrobenzylester (E I 190).  
 — trichlorbutylester (E I 189).  
 Oxymethoxy-benzoincarbonsäureäthylester  
 (H 1032).  
 — benzonitril 253, 258 (H 398).  
 — benzophenoncarbonsäure (H 1007; E I 491,  
 492).  
 — benzophenoncarbonsäuremethylester  
 (E I 492).  
 Oxymethoxybenzoyl- s. a. Vanilloyl-.  
 Oxymethoxybenzoyl-benzoessäure (H 1007;  
 E I 491, 492).  
 — benzoessäuremethylester (E I 492).  
 — brenztraubensäureäthylester (H 1020).  
 — hydrazin 265.  
 — propionsäure 728, 730 (H 1001).  
 — propionsäuremethylester 729 (H 1002).  
 — veratrumsäure (H 1042).  
 — zimtsäurenitril (E I 494).  
 Oxymethoxybenzyliden- s. a. Oxymethoxy-  
 benzal-, Vanillal-, Vanillyliden-.  
 Oxymethoxybenzyliden-cyanessigsäure 392  
 (E I 278).  
 — cyanessigsäureäthylester 392 (E I 279).  
 Oxymethoxy-benzylidennaphthalcarbonsäure-  
 methylester 321 (E I 225).  
 — benzylidennaphthoesäuremethylester 321  
 (E I 225).  
 — cinnamoylacetessigsäureäthylester (E I 503).  
 — cinnamoyloxybenzoessäure 296 (E I 213).  
 — cinnamoyloxymethoxyzimtsäure (E I 213).  
 — cinnamylidennessigsäure 302.  
 — cyanzimtsäure 392 (E I 278).  
 — cyanzimtsäureäthylester 392 (E I 279).  
 — cyanzimtsäureamid 392 (H 562).  
 — diäthylacetylbenzoessäure (E I 488).  
 — dimethoxymethylbenzylidennaphthoesäure-  
 methylester (E I 499).  
 — dimethylbenzoessäure 285 (H 429; E I 209).  
 — dimethylbenzoessäureäthylester 286.  
 — dimethylbenzoessäuremethylester 285.  
 — dimethyldibenzamid 133, 136, 140.  
 — diphenylacetamid (E I 216).  
 — diphenylacetnitril (E I 217).  
 — diphenylessigsäure 313 (E I 216, 217).  
 — diphenylmethancarbonsäure 314 (E I 217).  
 — dithiobenzoessäure 266.  
 — formylbenzoessäure 718, 722 (H 990, 998,  
 999).  
 — formylbenzoessäureäthylester (H 994).  
 — formylbenzoessäuremethylester (H 999).  
 — hippursäure (E I 192).  
 — hydrozimtsäure 278, 279, 280 (H 424;  
 E I 205, 206).  
 — hydrozimtsäureäthylester 279.  
 — hydrozimtsäureamid (E I 206).  
 — hydrozimtsäuremethylester (E I 206).  
 — hydrozimtsäurenitril 278.  
 — isophthalaldehyddimethylester 384.  
 — mercaptozimtsäure (E I 487).  
 — methoxymethylbenzoylbenzoessäure 755.  
 Oxymethoxymethylbenzamid (H 421).  
 — benzhydrylbromessigsäure (E I 221).  
 — benzoessäure 273, 276 (H 413, 419, 420, 423;  
 E I 201).  
 — benzoessäureäthylester 274 (H 414, 420;  
 E I 202).

- Oxymethoxymethyl-benzoessäuremethylester 273, 275, 276 (H 414, 419, 420, 421, 423; E I 202).
- benzoessäureoxymethylcarboxyphenylester 274 (H 416; E I 203).
- benzophenoncarbonsäure 740, 741.
- benzylnaphthoesäuremethylester (E I 227).
- carboxyphenyllessigsäure 390.
- diphenylacetamid (E I 219, 220).
- diphenylacetonitril (E I 219).
- diphenyllessigsäure (E I 219, 220).
- diphenyllessigsäurebenzaldehydazid (E I 220).
- diphenyllessigsäurehydrazid (E I 219, 220).
- hydrozimtsäure 287.
- hydrozimtsäureamid 287.
- hydrozimtsäurenitril 287.
- isophthalsäure 387.
- isophthalsäuredimethylester 388.
- isophthalsäuredioxyethylformylcarboxyphenylester 748.
- isophthalsäuremethylester 387, 387 Anm.
- isophthalsäureoxydimethylcarboxyphenylester 388.
- isopropyldiphenylacetonitril 316.
- phenyllessigsäurenitril 284.
- zimtsäure (H 439, 440).
- Oxymethoxy-naphthoesäure 311 (H 443).
- naphthoesäuremethylester (H 443).
- naphthylbenzylcyanid (H 452).
- naphthylcyanessigsäuremethylester (H 564).
- naphthylmalonsäuremethylesternitril (H 564).
- oxymethoxypropylbenzoyloxypropylbenzoessäure 351.
- oxymethylbenzoylbenzoessäure 757.
- oxymethylloxymethoxyphenyltetralin-carbonsäure 413.
- phenacyllävulinsäure (H 1023).
- phenanthrencarbonsäure (H 451).
- phenoxymethylbenzoessäure (H 421).
- phenoxyphenylpropionsäure 283; s. a. Methoxyphenoxyethylmandelsäure.
- Oxymethoxyphenyl-acetylglykolsäureäthylester (H 1018).
- benzoylglykolsäureäthylester (H 1032).
- bernsteinsäure 388.
- brenntraubensäure 723.
- buttersäure (H 432).
- buttersäureäthylester (E I 210).
- caprylsäure 290.
- caprylsäuremethylester 290.
- essigsäure 268, 271 (H 409, 410, 412; E I 197, 199); s. a. Methoxymandelsäure.
- essigsäureäthylester (H 411; E I 198).
- essigsäureamid 271 (H 411).
- essigsäurenitril 270, 271 (H 410, 411; E I 199, 200).
- glyoxylsäure 718 (H 988, 989).
- heptancarbonsäure 290.
- heptancarbonsäuremethylester 290.
- isobuttersäure 287.
- isobuttersäureäthylester (H 432; E I 210).
- Oxymethoxyphenyl-isobuttersäureamid 287.
- isobuttersäurenitril 287.
- itaconsäure (H 563).
- propionitril 278.
- propionsäure 278, 279, 280 (H 424, 429; E I 205, 206).
- propionsäureäthylester 279.
- propionsäureamid (E I 206).
- propionsäuremethylester (E I 327).
- tartronsäure (H 579).
- tartronsäurediäthylester (H 579).
- tartronsäuredimethylester (H 579).
- thioacetylamisensäure (E I 487).
- zimtsäure 317.
- Oxymethoxy-phthalid 703.
- phthalsäure 381, 383 (H 543; E I 274).
- propylbenzoessäure 288 (E I 210).
- propylbenzoessäureäthylester (E I 210).
- propylbenzoessäureoxypropylcarboxyphenylester 288.
- pyromellitsäuretetraäthylester (H 592).
- stilbencarbonsäure 317 (H 448; E I 222).
- tetrahydronaphthalinlessigsäure 301.
- tolylbenzoessäure 741.
- triphenyllessigsäure (H 455).
- triphenylmethancarbonsäure (H 455).
- zimtsäure 294, 297 (H 434, 435 436, 437; E I 212).
- zimtsäureamid 297.
- zimtsäurecarboxyphenylester (E I 213).
- zimtsäuredibromid (E I 205).
- zimtsäuremethylester (H 438; E I 213).
- Oxymethyl-acetophenoncarbonsäure (E I 466).
- acetylbenzoessäure (E I 466).
- äthylbenzoessäure 167 (H 275).
- äthylbenzolcarbonsäure 167 (H 275).
- äthylidiphenylvaleriansäure (E I 158).
- allylbenzoessäure (E I 141).
- allylbenzolcarbonsäure (E I 141).
- benzalbuttersäureäthylester (E I 141).
- benzamid 132, 135, 139, 142 (H 223, 230).
- benzamidoxim (H 223, 226, 231).
- benzamidoximacetat (H 231).
- benzamidoximbenzoat (H 231).
- benzhydrazid (H 218).
- Oxymethylbenzoessäure 127, 128, 131, 133, 134, 137, 140, 141, 951 (H 214, 215, 217, 218, 220, 225, 227, 232, 233, 237, 239; E I 95, 96, 97, 98, 100).
- Oxymethylbenzoessäure- s. a. Kresotinsäure.
- Oxymethylbenzoessäure-acetylhidrazid 129.
- äthoxyäthylester (E I 99).
- äthylester 135, 141 (H 215, 222, 225, 229, 235, 238; E I 95, 101).
- anisylidenhydrazid 129.
- azid 129.
- benzylester 141.
- benzylester, Phosphat (E I 95).
- butylester 141.
- chloräthylester 135.
- dichlorisopropylester (H 229).
- dichlorpropylester (H 229).
- isobutylester 141.
- isopropylidenhydrazid 129.



- Oxymethylbenzoesäure-jodäthylester 135.  
 — methoxymethylester (E I 101).  
 — methoxymethylphenylester (H 223, 230, 236).  
 — methoxyphenylester (H 223, 229, 236).  
 — methylester 132, 135, 139 (H 222, 227, 229, 235; E I 97, 99, 101).  
 — naphthylester (H 229).  
 — nitrobenzylester (E I 97, 99, 101).  
 — phenacylester (E I 97, 100, 101).  
 — phenylester 132, 135, 139 (H 222, 229, 235).  
 — propylester 141.  
 — tolylester (H 223, 229, 235, 236).  
 — trichlorbutylester (E I 99).
- Oxymethyl-benzolcarbonsäure s. Oxymethylbenzoesäure.
- benzoldicarbonsäure 356, 357.  
 — benzoltricarbonsäure 410 (H 581, 583; E I 286).  
 — benzonitril 129, 142 (H 223, 226, 230, 232, 240).  
 — benzophenoncarbonsäure 706 (H 973, 974; E I 471, 472, 473).
- Oxymethylbenzoyl-ameisensäure 680 (H 957, 958; E I 464).
- benzoesäure 706 (H 973, 974; E I 471, 472, 473).  
 — benzoesäureäthylester (E I 472, 474).  
 — brenztraubensäureäthylester 735.  
 — butancarbonsäure (E I 467).  
 — chlorid 132 (H 223; E I 97).  
 — hydrazin (H 218).  
 — oxymethylbenzamid 133, 136, 140.  
 — oxymethylbenzoesäure 135, 139.  
 — oxymethylbenzoesäureäthylester 135.  
 — oxymethylbenzoesäuremethylester 132, 135, 139.  
 — oxymethylbenzoylchlorid 135, 139.  
 — valeriansäure (E I 467).
- Oxymethyl-benzylidenbuttersäureäthylester (E I 141).
- benzylidennaphthalincarbonäure (E I 169).  
 — benzylidennaphthoesäure (E I 169).  
 — benzylidennaphthoesäuremethylester (E I 169).  
 — bisoxymethoxyphenylbutancarbonsäure 412.  
 — bisoxyphenylbutancarbonsäure 372.  
 — bisoxyphenylvaleriansäure 372.  
 — camphenilolsäure 12.  
 — carboxybenzoylnaphthalin (E I 480).  
 — carboxybenzylidennaphthalin (E I 169).  
 — carboxymandelsäure 389, 390.  
 — carboxyphenyllessigsäure 358.  
 — carboxytriphenyllessigsäure 376.  
 — chlorbenzylbenzoesäure (E I 156).  
 — chlormethylbenzoesäure 164 (H 264, 266; E I 116).  
 — cyanhexahydrochinolon (E I 414).  
 — cyannaphthalin 219.  
 — cyclohexadiencarbonäure 24.  
 — cyclohexancarbonsäure (E I 6).  
 — cyclohexencarbonäure 17.
- Oxymethylcyclohexyl-bernsteinsäure (E I 230).  
 — buttersäure (H 26).  
 — dicyanäthandicarbonäure 417.  
 — dicyanbernsteinsäure 417.  
 — essigsäure 9 (H 13; E I 8).  
 — essigsäureäthylester 9 (H 14; E I 8).  
 — fumarsäure (E I 231).  
 — isobuttersäureäthylester (H 26).  
 — isovaleriansäure (H 26).  
 — malonsäure 328 (H 460).  
 — malonsäurediamid 328.  
 — propionsäure 11 (H 18, 19; E I 11).  
 — propionsäureäthylester 11 (H 18, 19).
- Oxymethyl-cyclopentyllessigsäure 8 (H 12).
- cyclopentylisobuttersäure (H 22).  
 — cyclopropantricarbonäure 404.  
 — dibenzylcarbonäure (H 351, 352).  
 — dicarboxybenzoylameisensäure (H 1047).  
 — dicarboxyphenylglyoxylsäure (H 1047).  
 — dichloracetylbenzoesäure 684.  
 — dichloräthylbenzoesäure 167, 168.  
 — dichloroxyvinylbenzoesäure 684.  
 — dihydrobenzoesäure 24.  
 — dihydrophenanthrylgyoxylsäure (E I 477).
- Oxymethyldiphenyl-butancarbonsäure (H 353; E I 158).
- butandicarbonäure (H 530).  
 — buttersäure (E I 158).  
 — butylencarbonäuremethylester (E I 166).  
 — carbonäure (E I 154).  
 — essigsäure 228 (H 349; E I 156).  
 — essigsäureamid (H 349).  
 — methancarbonsäure 228 (H 349; E I 156).  
 — methancarbonsäureamid (H 349).  
 — pentancarbonsäure 230.  
 — propancarbonsäureäthylester (H 352; E I 158).  
 — valeriansäure (E I 158).
- Oxymethylen- s. a. Formyl-.
- Oxymethylen-benzylecyanid 479 (H 689; E I 329).
- benzylidenpropionsäureäthylester 503.  
 — cyanacetophenon 568.  
 — homophthalsäurediäthylester (H 863).  
 — homophthalsäuredimethylester (H 863).  
 — hydrozimsäureäthylester 486 (E I 333).  
 — naphthylacetonitril 515.  
 — naphthyllessigsäureäthylester 514, 515 (E I 352).
- Oxymethylenphenyl- s. a. Phenyloxy-methylen-
- Oxymethylenphenyl-acetonitril 479 (H 689; E I 329).
- essigsäureäthylester 478 (H 687; E I 328).
- Oxymethyl-formylbenzoesäure 681 (E I 464).
- formylbenzoesäure, Dibromderivat (H 958).  
 — formylphenylglyoxylsäure, Dibromderivat (H 1003).  
 — glyoxylbenzoesäure, Dibromderivat (H 1003).  
 — hemimellitsäure 410 (H 581; E I 286).

- Oxymethyl-hemimellitsäurediäthylester** (H 583).
- hemimellitsäuretrimethylester (H 582).
  - hydrozimtsäure (H 268, 269; E I 117, 118).
  - hydrozimtsäureäthylester 165 (E I 117).
  - isophthalsäure 357 (H 512, 513; E I 258).
  - isophthalsäureäthylester (H 512, 514).
  - isophthalsäurediäthylester (H 512, 514).
  - isophthalsäuredichlorid (H 514).
  - isophthalsäuredimethylester (H 512, 513, 514).
  - isopropenylcyclohexylessigsäure (H 36).
- Oxymethylisopropyl-benzoessäure** 170, 171 (H 280, 281, 282).
- benzoessäureacetonylester (E I 120).
  - benzolcarbonsäure 170, 171 (H 280, 281, 282).
  - bicyclohexylessigsäure (H 37).
  - cyclohexylessigsäure 13, 14 (H 27; E I 13).
  - cyclopentancarbonsäure (H 23).
  - fluorencarbonsäure (H 363; E I 166).
  - formylbenzoessäure (H 961).
  - hexahydrobenzoessäure 13.
- Oxymethylisopropylidencyclohexylessigsäure-äthylester** (H 37).
- Oxymethylisopropyl-phenylacrylsäure** 193 (H 317).
- phenylessigsäure (H 285).
  - phenylpropanocarbonsäure (H 287).
  - triphenylessigsäure (H 370, 371).
  - triphenylmethancarbonsäure (H 370, 371).
  - zimtsäure 193 (H 317).
- Oxymethyl-mandelsäurenitril, Dibenzoat** (E I 209).
- melilotsäure 280.
  - mercaptobenzoessäure 259.
  - methoxybenzamid (H 165).
  - methylenoktahydronaphthyltartronsäure 391.
  - naphthalincarbonsäure 218, 219 (E I 150).
  - naphthoesäure 218, 219 (E I 150).
  - naphthoesäurenitril 219.
  - naphthoylbenzoessäure (E I 480).
  - naphthylpropanicarbonsäure (E I 262).
  - oxybenzamid (H 164).
  - oxymethoxyphenyldimethoxyphenylbutancarbonsäure 413.
  - oxymethylbenzoessäure (E I 209).
  - oxytetramethyldekahydronaphthylbuttersäure 243.
  - phenanthrylgyoxylsäure (E I 478).
  - phenoxyacetylzimtsäurenitril 735.
- Oxymethylphenyl-acrylsäure** 189 (H 312).
- benzalbuttersäureäthylester (E I 166).
  - butancarbonsäure (H 283, 284).
  - butandicarbonsäuredimethylester (E I 259).
  - buttersäure 169 (H 278).
  - buttersäureäthylester 169 (E I 119).
  - butylencarbonsäureäthylester (E I 141).
  - capronsäure (H 286).
  - crotonsäure (H 315).
  - dicyanbutandicarbonsäure 417.
  - diphenylenessigsäure (E I 172).
- Oxymethylphenyl-essigsäure** (E I 115).
- essigsäurenitril (E I 115).
  - fluorencarbonsäure (E I 172).
  - glutarsäure 360.
  - glyoxylsäure 680 (H 957, 958; E I 464).
  - glyoxylsäure, Dibromderivat (H 958).
  - heptandicarbonsäure (H 519).
  - hydrozimtsäure (E I 156).
  - hydrozimtsäureäthylester 229 (E I 157).
  - isovaleriansäure 172.
  - pentancarbonsäure (H 286).
  - pivalinsäureäthylester (H 284).
  - propanocarbonsäure 169 (H 276, 277, 278; E I 119).
  - propandicarbonsäure 360 (H 518).
  - propylencarbonsäure (H 315).
  - propylendicarbonsäuretolylester (E I 260).
  - tartronsäure (H 560).
- Oxymethyl-phthalimidinessigsäure** (E I 419).
- phthalsäure 356 (H 511).
  - salicylamid (H 90).
  - salicylsäure (H 420).
  - stillbencarbonsäure (E I 165).
  - terephthalsäure 357 (H 511, 512).
  - tetrachloräthylbenzoessäure 167.
  - tetrahydrobenzoessäure 17 (H 30).
  - thiobenzamid (H 232).
  - thiobenzoessäure (H 219).
  - tolylbutancarbonsäure (E I 121).
  - tolylbuttersäureäthylester (E I 121).
  - tolylpropanocarbonsäure (H 284).
  - trichloroxyäthylbenzoessäure 288, 289, 951.
  - trimesinsäure (H 583).
  - trimesinsäureäthylester (H 583).
  - trimesinsäurediäthylester (H 583).
  - trimesinsäuretriäthylester (H 584).
  - triphenylcarbinolcarbonsäure 323.
  - triphenylessigsäure 244 (H 369, 370).
  - triphenylmethancarbonsäure 244, 245 (H 369, 370).
  - triphenylmethandicarbonsäure 376.
  - triphenylmethandicarbonsäuredimethylester 376.
  - triphenylpentancarbonsäure (E I 171).
  - zimtsäure 187, 189 (H 311, 312; E I 137, 138).
  - zimtsäureäthylester (H 312).
  - zimtsäuremethylester 188.
- Oxy-naphthaldehydcarbonsäure** (H 969; E I 469).
- naphthalid 514 (H 746; E I 351).
  - naphthalincarbonsäure 204, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 216, 217 (H 328, 330, 331, 333, 337; E I 144, 145, 147).
  - naphthalincarbonsäuremalonsäuretriäthylester (H 584).
  - naphthalindicarbonsäure 367 (H 526).
  - naphthalindicarbonsäuredimethylester 367.
  - naphthalinessigsäure 218 (H 338).
  - naphthalintricarbonsäureamidnitril 413.
  - naphthalsäure 367 (H 526).
  - naphthalsäureanhydrid vgl. 367.
  - naphthhydroxamsäure (H 329, 333).

**Oxynaphthochinon-allophanylcyanmethid** (H 1030).

- aminoformylcyanmethid (H 1030).
- benzoylcarboxymethid, Nitril (H 1012).
- benzoylcyanmethid (H 1012).
- carbäthoxycyanmethid (H 1030).
- carbomethoxycyanmethid (H 1030).
- carbonylacrylsäure und Derivate 759.
- carbonylbenzoesäure (H 1037).
- dicarbäthoxymethid (H 1030; E I 504).
- dicarbomethoxymethid (H 1029).
- dicyanmethid (H 1031).
- essigsäure (H 1006).
- nitrophenylcyanmethid (H 978).
- phenylcyanmethid (H 978).
- Oxynaphthochinonylvinyl-glyoxylsäure** (E I 505).
- glyoxylsäure, Dibromid (E I 505).
- glyoxylsäureäthylester (E I 506).
- Oxynaphthoesäure** 204, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 216, 217 (H 328, 330, 331, 333, 337; E I 144, 145, 147).
- Oxynaphthoesäure-acetylamid** 214.
- äthylester 207, 213, 216, 217, 218 (H 329, 332, 335; E I 148).
- äthylesteressigsäureäthylester (H 335).
- amid 206, 211, 214, 217 (H 333, 336).
- azid 214.
- benzalhydrazid (H 336).
- benzoylhydrazid (E I 149).
- carboxynaphthylester (E I 148).
- carboxyphenylester (E I 146).
- chlorid 213 (H 332, 336).
- diäthylamid (E I 149).
- hydrazid (H 336; E I 149).
- methylester 210, 213.
- methylester 206, 207, 210, 213 (H 329, 332, 335; E I 146, 148).
- methylestersulfid 309, 311.
- naphthylester (H 332).
- nitril 205, 208, 211, 214.
- nitrobenzylester (E I 144).
- phenylester (H 332, 335).
- tolylester (H 336).
- trichlorbutylester (E I 146).
- Oxy-naphthonitril** 205, 208, 211, 214.
- naphthoxymethylbenzoesäure (H 421).
- Oxynaphthoyl-acrylsäure** (H 972).
- ameisensäure 701.
- benzoessäure 713 (H 979; E I 479).
- benzoessäureäthylester (H 979, 980).
- benzoessäuremethylester (H 979, 980).
- brenztraubensäureäthylester (H 1008).
- chlorid 213 (H 332, 336).
- oxybenzoessäure (E I 146).
- oxynaphthoesäure (E I 148).
- Oxynaphthyl-acrylsäure** (H 341).
- acrylsäureäthylester 514, 515 (E I 352).
- buttersäure (E I 150).
- crotonsäure 227 (E I 154, 155).
- essigsäure 218 (H 338).
- glutaconsäure 372 (E I 263).
- glyoxylsäure 701.
- glyoxylsäureäthylester 701.

**Oxynaphthyl-glyoxylsäurehydrazid, Hydrazon** 701.

- mercaptobenzoessäure 72.
- propandicarbonsäure (E I 262).
- propencarbonsäure 227 (E I 154, 155).
- propendicarbonsäure 372 (E I 263).
- propionsäure 220 (H 339).
- propylencarbonsäure 227 (E I 154, 155).
- propylendicarbonsäure 372 (E I 263).
- sulfonzimtsäurenitril (H 438, 439).
- thiosalicylsäure 72.
- toluylsäure (H 367).
- Oxynitro-acetoxynaphthoesäuremethylester** (E I 226).
- äthoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- benzoylbenzoessäure (H 972).
- benzylidenpropionitril 187.
- benzylphthalid (E I 360).
- benzylphthalimidin (H 757).
- isopropylphenylpropionsäure (H 285).
- methoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- methoxyphenylpropionsäure (H 425).
- oxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- phenoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- phenylacetylmethoxybenzoylpropionsäure-nitril (H 1033).
- phenyl-diacetylpropionsäurenitril (H 1004).
- phenylhydrazonomethylphthalid, Acetyl-derivat 567.
- phenylnitrophenylpropionitril 227 (H 347).
- phenylnitrophenylpropionsäurenitril 227 (H 347).
- phenylpropionsäure 155 (H 252, 253).
- phenylpropionsäure, Nitrat (H 257).
- phenylpropionsäureäthylester (H 253).
- phenylpropionsäureamid (H 253).
- phenylpropionsäuremethylester (H 252, 253).
- thymoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- tolyloxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 226).
- Oxy-oktahydroindencarbonsäure** 18.
- oktahydronaphthoesäureäthylester 440, 441.
- oxidocamphancarbonsäure (H 946).
- Oxyoximino-diphenylbuttersäure** 708.
- diphenylbuttersäureäthylester 709.
- diphenylbuttersäuremethylester 708.
- diphenylbutyramid 709.
- diphenylpropandicarbonsäure-diäthylester 760.
- phenylbuttersäure (H 959).
- phenylchlorphenylbuttersäure 710.
- phenylchlorphenylbuttersäuremethylester 710.
- phenylchlorphenylbutyramid 711.
- phenylessigsäure (H 949).
- Oxyoxoäthylbenzolcarbonsäure** 680 (H 957; E I 464).

- Oxyoxo-äthyl-diphenylbenzylpyrroldihydrid (H 789).
- äthylphenylisoidoldihydrid (H 750).
  - benzylphenyläthylglutarsäure (E I 509).
- Oxyoxocarbonsäuren mit 4 O-Atomen 670 (H 943; E I 457).
- mit 5 O-Atomen 717 (H 985; E I 483).
  - mit 6 O-Atomen 744 (H 1012; E I 500).
  - mit 7 O-Atomen 762 (H 1037; E I 515).
  - mit 8 O-Atomen 770 (H 1046; E I 520).
  - mit 9 O-Atomen 774 (H 1050; E I 524).
  - mit 10 O-Atomen 775 (H 1051; E I 526).
  - mit 11 O-Atomen (H 1053).
  - mit 12 O-Atomen 776 (H 1054).
  - mit 13 und mehr O-Atomen 776 (H 1055).
- Oxyoxo-chlorphenyldihydroanthracencarbonsäure, Lacton (E I 403).
- cholansäure vgl. 687.
  - cyclohexylcrotonsäureäthylester 558.
  - diäthylisoidolin (H 702).
  - dicarbäthoxymethylendihydronaphthalin (H 1030; E I 504).
  - dihydroanthracencarbonsäure 711.
  - dihydroanthracendicarbonsäure 761.
  - dihydronaphthalincarbonsäure (H 967).
  - dimethyldiphenylmethancarbonsäure 711 (H 975; E I 474).
  - dimethyldiphenylvaleriansäure (E I 475).
  - dimethylhexahydronaphthalinpropionsäure 687 (H 962; E I 467).
  - dimethylisopropylbenzolcarbonsäure H 961).
  - dimethylphenylfuran-tetrahydrid (H 717).
- Oxyoxodiphenyl-benzal-cyclopentenyl-essigsäure (H 984).
- benzylfuran-dihydrid (H 788).
  - benzylpyrroldihydrid (H 789).
  - butancarbonsäure (E I 474).
  - butandicarbonsäure 760 (E I 509).
  - buttersäure 708 (H 975; E I 474).
  - buttersäuremethylester 708.
  - butyrylhydroxamsäure 709.
  - methancarbonsäure 702, 703 (H 969, 970, 971; E I 470, 471).
  - nitrobenzylpyrroldihydrid (H 789).
  - propancarbonsäure (H 975; E I 474).
  - propandicarbonsäureäthylester (H 1033).
  - propylencarbonsäure (H 830; E I 400).
  - styrylhexancarbonsäure (E I 482).
  - valeriansäure (E I 474).
- Oxyoxo-fluorencarbonsäure (H 975).
- hydrozimtsäure 677, 678 (H 954, 955; E I 462, 463).
  - indencarbonsäure 574 (H 823; E I 397).
- Oxyoxomethyl-äthylisoidolin (H 692).
- benzolcarbonsäure 675 (H 951, 952, 953, 954; E I 460).
  - benzoldicarbonsäure (H 1019, 1020).
  - carboxymethylisoidolin (E I 419).
  - dihydroanthracencarbonsäure 712.
  - diphenylamylencarbonsäure (E I 401).
  - diphenylmethancarbonsäure 706 (H 973, 974; E I 471, 472, 473).
  - diphenylpentancarbonsäure (E I 475).
  - naphthalincarbonsäure (H 969; E I 469).
  - phenyl-essigsäure 680 (H 957, 958; E I 464).
- Oxyoxo-naphthalindihydrid-carbonsäure (H 967).
- nitrobenzylisoidoldihydrid (H 757).
  - oximinophenylvaleronitril vgl. 734.
- Oxyoxophenyl-acetylbenzometoxazindihydrid (H 94).
- benzalbuttersäure (H 976).
  - benzylglutarsäure 760 (E I 509).
  - benzylpentandicarbonsäure (E I 509).
  - butandicarbonsäure 753 (H 1022).
  - buttersäure 682 (H 959).
  - buttersäure, Oxim (H 959); Semicarbazon (E I 465).
  - chlorphenylbuttersäure 710.
  - chlorphenylbuttersäuremethylester 710.
  - dihydroisoidol (vgl. H 749).
  - essigsäure 674 (H 949, 950; E I 458, 459).
  - hexancarbonsäure (E I 467).
  - isoidoldihydrid (H 749).
  - oktahydroindencarbonsäureäthylester (E I 469).
  - oxyphenylbutandicarbonsäure (E I 516).
  - pentadiencarbonsäure (H 968).
  - pentandicarbonsäure (H 1023).
  - propancarbonsäure 682 (H 959).
  - propancarbonsäure, Oxim (H 959); Semicarbazon (E I 465).
  - propandicarbonsäureureid (H 1022).
  - propionsäure (H 954).
  - styrylheptancarbonsäure (E I 478).
  - tolylstyrylhexancarbonsäure (E I 482).
- Oxyoxo-tetrahydronaphthalincarbonsäure (E I 468).
- tolylbuttersäuremethylester (H 961).
  - tolylpropancarbonsäuremethylester (H 961).
  - tolylpropandicarbonsäureureid (H 1022).
  - tolylstyrylheptancarbonsäure (E I 478).
  - trimethyl-dihydrobenzylidenmalonsäure-diäthylester 394.
  - triphenylbutancarbonsäurenitril 716.
- Oxyoxy-anthrachinonylbenzophenon-carbonsäure (E I 519).
- anthrachinonylbenzoylbenzoesäure (E I 519).
  - benzhydriyl-naphthalincarbonsäure (E I 228).
  - benzhydriyl-naphthoesäure (E I 228).
  - benzylbernsteinsäure (H 560).
  - benzyl-naphthalincarbonsäuremethylester (E I 225).
  - benzyl-naphthoesäuremethylester (E I 225).
  - benzylzimtsäure 319.
  - benzylzimtsäure, Methyläther, Dimethyläther und Diacetat 320.
  - carboxybenzyl-naphthalin 321.
  - carboxyphenyl-naphthalin 320.
  - carboxyphenylpropionsäure 389.
  - cyclohexylbernsteinsäure (E I 273).
  - dimethylbenzhydriyl-naphthalincarbonsäure (E I 229).
  - dimethylbenzhydriyl-naphthoesäure (E I 229).
  - dimethylbenzoylbenzoesäure (H 1009).
  - formylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 499).
  - isopropylbenzoesäure (H 433; E I 211).

- Oxyoxy-isopropylloxoisopropylcyclohexa-**  
dientylpropionsäure (H 986).
- methoxybenzoyloxybenzoesäuremethyl-  
ester 253.
  - methoxybenzyl-naphthoesäuremethylester  
(E I 266).
  - methoxydimethylbenzoyloxymethylbenzoes-  
säure 286.
  - methoxymethylbenzoyloxyheptylbenzoes-  
säure 290.
  - methoxymethylbenzoyloxymethylbenzoes-  
säureoxymethylcarboxyphenylester 274.
  - methoxyphenylacetessigsäureäthylester  
(H 1018).
  - methylbenzoesäure (H 420).
  - methylbenzoylbenzoesäure 741 (H 1009).
  - methylbenzyl-naphthalincarbonsäure-  
methylester (E I 226).
  - methylbenzyl-naphthoesäuremethylester  
(E I 226).
  - naphthoylbenzoesäure (H 1011).
  - naphthylbenzoesäure 320.
  - naphthyltoluylsäure 321.
  - phenylacrylsäure 677, 678 (H 954, 955;  
E I 214, 462, 463).
  - phenylbenzophenoncarbonsäure (E I 499).
  - phenylisobernsteinsäure (H 560).
  - phenylphthalid 703.
  - phenylpropionsäure 281 (H 426; E I 206  
bis 207).
- Oxy-parasantonidimid** (H 808).
- parasantonsäure (H 808).
  - parasantonsäuremethylester (H 808).
  - pentadecadienylbenzoesäure 197 (H 237).
  - pentadecylbenzoesäure 173 (vgl. H 41;  
E I 19).
  - pentamethoxydiphensäure (H 593).
  - phenacetamidin (H 207; E I 91).
  - phenacetamidoxim 124 (H 208).
  - phenacetaminoessigsäure (E I 83).
  - phenacetaminopropionsäure (H 205).
  - phenacetylhydroxamsäure (E I 91).
  - phenacetylhydroxamsäurebenzoat (E I 91).
  - phenacetiminoäthyläther (H 205;  
E I 90).
  - phenacetursäure (E I 83).
- Oxyphenacetyl-acrylsäure** (H 966).
- alanin (H 205).
  - benzoesäure (H 972).
  - benzoesäure, Derivate (H 972, 973).
  - glycin (E I 83).
  - hydrazin (H 209).
- Oxy-phenacylbenzoesäure, Derivate** (H 972 bis  
973).
- phenacylbernsteinsäure 753 (H 1022).
  - phenanthrencarbonsäure (H 364, 365).
  - phenanthrencarbonsäuremethylester  
(H 365).
  - phenanthrenessigsäure (E I 167).
  - phenanthrylessigsäure (E I 167).
  - phenanthryl-glyoxylsäure (H 977).
- Oxyphenoxy-acetylzimtsäurenitril** 734.
- benzoylpropionsäure 731.
  - benzyl-naphthoesäuremethylester  
(E I 225).
- Oxyphenoxy-formylbenzyl-naphthoesäure-**  
methylester (E I 499).
- methylbenzoesäure (H 421).
  - methylbenzyl-naphthoesäuremethylester  
(E I 227).
  - phenylisobutyronitril 288.
  - phenylpropionsäure (H 428).
  - zimtsäure (H 438).
- Oxyphenylacetoneitril** 113 (H 191; E I 83).
- Oxyphenylacetyl-** s. a. **Oxyphenacetyl-**.
- Oxyphenyl-acetylanisoylcyclopropan-carbon-**  
säureäthylester (E I 514).
- acetylbenzoylcyclopropan-carbonsäure  
(E I 497).
  - acrylsäure 174, 178, 184, 185, 466, 471  
(H 288, 294, 297, 300, 672, 682; E I 122,  
128, 129, 132, 135, 319, 324).
  - äthernitrosalicylsäure (E I 52).
  - äthylbenzoesäure (E I 156).
- Oxyphenyläthyliden-buttersäuremethylester**  
(E I 142).
- malonsäureäthylester 608 (H 866; E I 419).
  - propionsäure, Äthyläther (H 314).
- Oxyphenyl-äthylphenylacrylsäure** (E I 166).
- amylen-carbonsäure (H 316).
  - amylen-carbonsäuremethylester (E I 142).
  - anisoylcyclopropan-dicarbonsäureäthyl-  
ester (E I 518).
  - benzalbuttersäure (E I 165).
  - benzalbuttersäuremethylester 237 (E I 165).
  - benzalisobuttersäure (H 362).
  - benzalpropionsäure (H 361).
  - benzalvaleriansäuremethylester (E I 166).
  - benzoesäure 221 (H 339, 340, 341).
  - benzoesäure, Derivate (H 340).
- Oxyphenylbenzoyl-acrylsäure** (H 830; E I 400).
- äthylmalonsäure (E I 509).
  - buttersäure (E I 474).
  - cyclopropan-dicarbonsäuremethylester-  
äthylester (E I 512).
  - isobernsteinsäureäthylester (H 1033).
  - propan-dicarbonsäure (E I 509).
  - propionhydroxamsäure 709.
  - propionhydroxamsäuremethylester 709.
  - propionsäure 708.
- Oxyphenylbenzyl-bernsteinsäure** (H 530).
- butan-carbonsäure 230.
- Oxyphenylbenzyliden-** s. a. **Oxyphenylbenzal-**.
- Oxyphenyl-benzylidenbuttersäuremethylester**  
237 (E I 165).
- bernsteinsäure 357.
  - brenztraubensäure 677, 678 (H 954, 955;  
E I 462, 463).
  - brenzweinsäure (H 516, 517).
  - bromäthylidenbuttersäuremethylester  
(E I 142).
  - brombenzalbuttersäuremethylester  
(E I 166).
  - butadien-carbonsäureäthylester 503.
  - butan-carbonsäure 169 (H 275, 276, 277;  
E I 119).
  - butandicarbonsäure (H 518).
  - buten-carbonsäure (H 313, 314, 315;  
E I 140).
  - buten-carbonsäureäthylester 490.

- Oxyphenyl-buttersäure 164, 165 (H 267, 268, 269; E I 116, 117).  
 — buttersäureäthylester 165 (H 267, 269; E I 117).  
 — buttersäureamid (H 267).  
 — buttersäuremethylester (E I 117).  
 — butylencarbonsäure (H 313, 314, 315; E I 140).  
 — butylencarbonsäuremethylester 490.  
 — capronsäure (H 283).  
 — capronsäureäthylester 172.  
 — caprylsäure (H 287).  
 — carboxybernsteinsäuretrimethylester 411.  
 — carboxyphenylacrylsäurenitril (H 532).  
 — carboxyphenyloxynaphthylcarbinol (E I 269).  
 — carboxyphenylpropionsäure (H 529).  
 — chlorbenzoylpropionsäure 710.  
 — chlorstyrylcyclohexanoncarbonsäureäthylester 714, 715.  
 — cinnamalbuttersäuremethylester (E I 167).  
 — crotonsäure 187 (E I 136, 137).  
 — crotonsäure, Derivate (H 310; E I 137, 138).  
 — cuminalpropionsäure (H 363).  
 — cyanbernsteinsäuredimethylester 411.  
 — cyanphenylacrylsäurenitril (H 884).  
 — cyanpropionsäure 358.  
 — dinitrothiosalicylsäure (H 133).  
 — diphenylessigsäure (E I 171).  
 — diphenylessigsäure 244 (E I 170).  
 Oxyphenylessigsäure 112, 113, 114, 118 (H 187, 189, 190, 192, 194, 197; E I 81, 82, 83, 84, 86).  
 Oxyphenylessigsäure- s. a. Mandelsäure-.  
 Oxyphenylessigsäure-äthylester (H 191).  
 — amid (H 188, 191).  
 — azid 112.  
 — hydrazid 112 (H 189).  
 — methylester (H 191).  
 — nitril 113 (H 188, 189, 191; E I 83).  
 — nitrilcarbonsäureäthylester s. Carbäthoxy-mandelsäurenitril.  
 Oxyphenyl-fluorencarbonsäure (E I 171).  
 — glutarsäure 359 (H 517).  
 — glykolsäure (H 410, 412; E I 199).  
 — glyoxim 458, 459.  
 — glyoxim, Diacetat und Triacetat 460.  
 — glyoxylsäure 674 (H 949, 950; E I 458, 459).  
 — glyoxylsäureoxim (H 949).  
 — heptancarbonsäure (H 287).  
 — hexahydrobenzoesäure (H 317).  
 — hexancarbonsäure (H 286).  
 — hydrozimtsäure (H 348; E I 155, 156).  
 — isobernsteinsäure, Derivate (H 515).  
 — isobuttersäure (H 269, 270; E I 118).  
 — isobuttersäureäthylester 166 (H 270).  
 — isopropylidocyanbernsteinsäure 417.  
 — isopropylphenylpropylencarbonsäure (H 363).  
 — isopropylphenylvinylelessigsäure (H 363).  
 — isovaleriansäure 169 (H 276).  
 — isovaleriansäureäthylester 169 (H 277; E I 119).  
 Oxyphenyl-itaconsäure (H 523).  
 — malonsäure (H 257).  
 — malonsäurediäthylester (H 510).  
 — malonsäuredimethylester (H 510).  
 — mercaptobenzoessäure (H 388).  
 — mercaptophenylessigsäure (H 666).  
 — methacrylsäure (H 311).  
 — methacrylsäure, Derivate (H 310, 311).  
 — methoxyphenylisobuttersäureäthylester (H 447).  
 — methoxyphenylisobuttersäuremethylester (E I 220, 221).  
 — methoxyphenylpropionsäure 314 (H 446; E I 218).  
 — methoxyphenylvinylelessigsäure (H 449).  
 — milchsäure 281, 282 (H 426; E I 206, 207).  
 — naphthalintetrahydridcarbonsäure (H 363).  
 — naphthyläthancarbonsäure (E I 168, 169).  
 — naphthylpropionsäure (E I 168, 169).  
 — nitrobenzoylcyclopropanedicarbonsäure-diäthylester (E I 512).  
 — önanthsäure (H 286).  
 — oxybenzylcapronsäure (E I 222).  
 — oxycymylacetoneitril 315, 316.  
 — oxyphenylisobuttersäureäthylester (H 447).  
 — pentadiencarbonsäure (H 326).  
 — pentancarbonsäure 171 (H 283).  
 — pentandicarbonsäure (E I 259).  
 Oxyphenylpenten- s. Oxyphenylamylen-.  
 Oxyphenyl-phthalimidin (H 749).  
 — pivalinsäure 169 (H 277; E I 119).  
 — pivalinsäure, Acetat (H 278; E I 119); Isobutyrat (H 278).  
 — pivalinsäureäthylester 169 (H 278; E I 119).  
 — propancarbonsäure 164, 165 (H 267, 268, 269, 270; E I 116, 117, 118).  
 — propandicarbonsäure 359 (H 516, 517).  
 Oxyphenylpropen- s. a. Oxyphenylpropylen-.  
 Oxyphenyl-propencarbonsäure 187 (H 308, 311, 696; E I 135, 136, 137, 138, 330).  
 — propencarbonsäureäthylester 486 (E I 333).  
 — propionitril 144, 146 (E I 107).  
 Oxyphenylpropionsäure 143, 145, 147, 148, 152, 153, 154, 156, 157, 158 (H 241, 244, 248, 249, 256, 258, 259, 261; E I 105, 106, 108, 109, 111, 112, 113, 114).  
 Oxyphenylpropionsäure-äthylamid (E I 108, 111).  
 — äthylester 148, 153, 154, 157, 159 (H 242, 246, 250, 256, 260, 262; E I 106, 110, 111, 112, 113, 114, 115).  
 — amid 147, 148, 158, 159 (H 242, 246, 250, 262; E I 107, 109, 110, 111, 112, 114).  
 — azid (E I 110).  
 — benzalhydrazid (E I 110).  
 — ohlorid (H 262).  
 — hydrazid (H 242; E I 110).  
 — isoamylester (H 246).  
 — methylester 153, 159 (E I 106, 108, 109, 111, 115).  
 — nitril (H 250, 257, 260; E I 107, 114).  
 Oxyphenylpropionyl-benzoylcyclopropan-carbonsäureäthylester (E I 498).  
 — glycin (H 250; E I 107).

- Oxyphenylpropylen-carbonsäure 187 (H 308, 311, 696; E I 135, 136, 137, 138, 330).  
 — carbonsäure, Derivate 486 (H 308, 309, 310, 311; E I 136, 137, 138, 333).  
 — dicarbonsäure (H 523).  
 — dicarbonsäurediäthylester 608 (H 866; E I 419).  
 Oxyphenyl-salicylsäure (H 445).  
 — styrylacetylcapronsäure (E I 478).  
 — styrylbutyronitril 239.  
 — sulfonzimtsäure 297.  
 — sulfonzimtsäurenitril 297, 299 (H 438, 439).  
 — tartronsäure (H 558).  
 — tetrahydronaphthoesäure (H 363).  
 — thioacetylameisensäure (E I 464).  
 — thiosalicylsäure 71.  
 — tolylacrylsäure (E I 165).  
 — tolylphenacylhexylencarbonsäure (E I 482).  
 — tolylpropionsäure (E I 157).  
 — valeriansäure 169 (H 275, 276, 277; E I 119).  
 — valeriansäureäthylester 169 (E I 119).  
 — valeronitril 168.  
 — vinyllessigsäure 482 (H 308, 696; E I 135, 330).  
 — zimtsäure (H 356, 357, 358; E I 160, 164).  
 — zimtsäureäthylester (H 357).  
 — zimtsäurehydrazidimid 232.  
 — zimtsäuremethylester (H 358).  
 — zimtsäurenitril 232 (H 357, 358, 359).  
 Oxy-phthalaldehydsäure (H 951).  
 — phthalid 464 (H 666; E I 316).  
 — phthalidcarbonsäure 604 (H 857; E I 416).  
 — phthalsäure 352 (H 498, 499; E I 254, 255).  
 — phthalsäureäthylester (E I 255).  
 — phthalsäurediäthylester (H 498, 500; E I 255).  
 — phthalsäuredimethylester (H 500).  
 — phthalsäuremethylester (H 500; E I 255).  
 — pinsäure (H 460).  
 — propenylbenzoesäure (E I 139).  
 — propenylbenzolcarbonsäure (E I 139).  
 Oxypropyl-benzoesäure (H 270; E I 118).  
 — benzolcarbonsäure (H 270; E I 118).  
 — benzylmalonsäure (E I 259).  
 — camphercarbonsäure 673—674.  
 — cyclohexadiencarbonsäure 24.  
 — cyclohexancarbonsäure 11.  
 — dihydrobenzoesäure 24.  
 — hexahydrobenzoesäure 11.  
 — hydrozimtsäureäthylester 172.  
 — oxybenzoesäure 93.  
 — oxymethylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 227).  
 Oxy-queck Silberthiosalicylsäureanhydrid 71.  
 — rhodanbenzoesäure 259.  
 Oxy-salicyloxyisobuttersäure-äthylester (E I 42).  
 — isomylester (E I 43).  
 — propylester (E I 42).  
 Oxysantoninsäure (H 1002; vgl. E I 17, 261).  
 Oxystilben-carbonsäure 523 (H 356, 357, 358; E I 160).  
 — carbonsäureäthylester (H 357).  
 — carbonsäuremethylester (H 358).  
 — carbonsäurenitril 232 (H 357, 358, 359).  
 Oxystyryl-benzoesäure 523 (vgl. H 756).  
 — buttersäureäthylester (E I 141).  
 — essigsäure 187, 482 (H 308, 696; E I 135, 330).  
 — hydrozimtsäure 236.  
 — isobuttersäure (H 316).  
 Oxy-suberancarbonsäure (H 7).  
 — suberylessigsäureäthylester (H 13).  
 — suberylessigsäuremethylester (H 13).  
 — terephthaldimethylestersäure (H 506).  
 — terephthalsäure 353 (H 505).  
 — terephthalsäuredichlorid (H 506).  
 — terephthalsäuredimethylester 353 (H 506).  
 — terephthalsäuremethylester (H 506).  
 Oxytetrahydronaphthalin- s. a. Tetralol.  
 Oxytetrahydro-naphthalincarbonsäure 191, 192.  
 — naphthalinessigsäure 193.  
 — naphthoesäure 191, 192; s. a. Tetralol-carbonsäure.  
 — terephthalsäure (H 847).  
 — tolylsäure (H 30).  
 Oxy-tetraketomethyltetrahydronaphthoesäure (H 1042).  
 — tetralincarbonsäure s. Tetralolcarbonsäure.  
 — tetralinessigsäure 193.  
 — tetramethoxydiphenylmethantricarbonsäure (H 595).  
 Oxytetramethyl-cyclopentylpropionsäure 14.  
 — cyclopentylpropionsäureäthylester 14.  
 — diphenyldimethylphenyläthylpimelinsäure (E I 269).  
 — diphenylmethancarbonsäure (H 353).  
 — phenylessigsäure (H 286).  
 Oxy-tetraoxomethyl-naphthalintetrahydrid-carbonsäure (H 1042).  
 — tetraphenylmethancarbonsäure 246.  
 — thiobenzamid (H 134).  
 — thiobenzoesäure 78, 110.  
 — thiobenzoesäurephenylester (H 134).  
 — thiobenzoesäuretolylester (H 134).  
 — thiotoluylsäure (H 219).  
 — thymoxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 225).  
 — thymoxyformylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 499).  
 — thymoxymethylbenzoesäure (H 421).  
 — thymoxymethylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 227).  
 — toluylmalonsäure (H 517).  
 — tolylsäure 127, 128, 131, 133, 134, 137, 140, 141 (H 215, 217, 218, 220, 225, 227, 232, 233, 237, 239; E I 95, 96, 97, 98, 100); s. a. Oxyphenylessigsäure.  
 Oxytolyl-acetessigsäuremethylester (H 961).  
 — butancarbonsäure (H 284; E I 121).  
 — buttersäure 169 (H 279; E I 120).

- Oxytolyl-capronsäure (E I 121).  
— essigsäure 161 (H 263; E I 115).  
— essigsäureäthylester (H 263).  
— essigsäuremethylester (E I 115).  
— essigsäurenitril 161 (E I 116).  
— glyoxim 480, 481.  
— isobornsteinsäure (H 517).  
— isobuttersäure (H 279; E I 120).  
— isobuttersäureäthylester (H 279; E I 120).  
— isocapronsäure (E I 121).  
— malonsäurediäthylester (H 516).  
— malonsäuredimethylester (H 516).  
— mercaptobenzoessäure (H 388).  
Oxytoloxy- s. a. Oxykresoxy-  
Oxytolyl-oxybenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 225).  
— oxyformylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 499).  
— oxymethylbenzyl-naphthoesäuremethylester (E I 227).  
— pentancarbonsäure (E I 121).  
— pivalinsäure (H 284).  
— pivalinsäureäthylester (H 285).  
— propancarbomsäure 169 (H 279; E I 120).  
— propionsäure (H 270).  
— propionsäureäthylester (H 271).  
— styrylacetylcapronsäure (E I 478).  
— sulfonzimtsäurenitril 297, 299 (H 438, 439).  
— valeriansäure (E I 121).  
— zimtsäure (E I 165).  
Oxy-triäthoxyphenylglyoxylsäure (E I 515).  
— tricarboxybenzoylameisensäure (E I 527).  
— tricarboxyphenylglyoxylsäure (E I 527).  
— trimellitsäure (H 580).  
— trimesinsäure (H 580).  
— trimesinsäurediäthylester (H 581).  
— trimesinsäuretriäthylester (H 581).  
Oxytrimethoxy-benzoessäure (H 541).  
— benzoessäuremethylester (H 541).  
— benzoincarbomsäure (H 1049).  
— benzophenoncarbomsäure (H 1042).  
— diphenylmethancarbonsäure 394, 395.  
— phenanthrencarbomsäure (E I 282).  
Oxytrimethyl-acetylcarboxycarbäthoxyzimtsäure (E I 522).  
— acetyldicarbäthoxyzimtsäure (E I 522).  
— benzoessäure (H 275).  
— benzolcarbomsäure (H 275).  
— carboxycarbäthoxyzimtsäure (E I 287).  
— cyclopentyllessigsäure 12 (H 24; E I 13).  
— dicarbäthoxyzimtsäure (E I 287).  
— hexahydrobenzoessäure 12.  
— phenyllessigsäure 171 (H 282, 283).  
— phenylsulfonzimtsäurenitril (H 439).  
— zimtsäure (E I 142).  
— zimtsäurecarbomsäure (E I 260).  
Oxytrioxybenzoylbenzoessäure (E I 516).  
Oxytriphenyl-äthancarbonsäure 244 (E I 171).  
— butancarbonsäure (E I 171).  
— buttersäure (E I 171).  
— butylencarbomsäure (H 371).  
— essigsäure 243 (H 367, 368).  
— methancarbonsäure 243, 244 (H 367, 368, 369; E I 170).  
Oxytriphenyl-methandicarbonssäure (H 534).  
— methantricarbonsäure (H 584, 585).  
— methylbenzoessäure vgl. 246.  
— propancarbomsäure (E I 171).  
— propionsäure 244 (E I 171).  
— propylidenessigsäure (H 371).  
— propylidenessigsäureäthylamid (H 371).  
Oxytriscarminomethyläther-carbonsäure (H 1055).  
— carbonsäuremethylester (H 1056).  
Oxytritylbenzoessäure 246.  
Oxyvitinsäure 357 (H 512, 513; E I 258).  
Oxyvitinsäure- s. a. Oxymethylisophthal-säure-  
Oxyvitinsäuredimethylester (H 513, 514).  
Oxyvanillylverstrylbuttersäure 413.  
Oxyxylylsäure s. Oxydimethylbenzoessäure.  
Oxyzimtsäure 174, 178, 184, 185, 466, 471 (H 288, 294, 297, 300, 672, 682; E I 122, 128, 129, 132, 135, 319, 324).  
Oxyzimtsäure- s. a. Cumarinsäure-, Cumar-säure-  
Oxyzimtsäure-äthylester 174, 178, 467, 472 (H 291, 674; E I 123, 320).  
— äthylestercarbomsäureäthylester (H 302; E I 133).  
— amid 182 (E I 130).  
— carbonsäure 363 (H 863).  
— methylester 180, 466, 467 (H 299; E I 129, 319).

## P.

- Palmitoylsalicylsäure 43.  
Panaxapogenin 198.  
Panicolsäure (H 497).  
Paramandelsäure (H 197; E I 86).  
Paraorsellinsäure 276 (H 422; E I 205).  
Paraorsellinsäure-äthylester 276 (H 423).  
— dimethyläther 276 (H 423).  
— methyläther 276 (H 423).  
— methylester 276 (H 423).  
Parasantonhydroxamsäure (H 807).  
Parasantonid 565 (H 806).  
Parasantonid-imid (H 807).  
— oximid (H 806).  
Parasantonsäure (H 807).  
Parasantonsäure-äthylester (H 807).  
— allylester (H 807).  
— methylester (H 807).  
— propylester (H 807).  
Parellinsäure 277.  
Parinsäure 387.  
Parmelin 727.  
Patellarsäure 349.  
Pelandjau-phenol 197.  
— säure 197.  
— säuremethylester 197.  
Pentaacetyl-chlorogensäure (E I 273).  
— chlorogensäuredibromid (E I 271).  
— digalloylchlorid (E I 249).  
— digallussäure 345 (H 487; E I 248).



- Pentaacetyl-digallussäurechlorid** (E I 249).  
 — **digallussäuremethylester** 345 (E I 248).  
 — **dihydrochlorogensäure** (E I 271).  
**Pentabenzoyldigallussäure** 345 (H 487).  
**Pentabrombenzophenoncarbonsäure** (E I 359).  
**Pentacarbäthoxydigallussäure** (H 487).  
**Pentacendichinon-dicarbonssäure** 664.  
 — **tetracarbonssäure** 669.  
 — **tetracarbonssäuretetramethylester** 670.  
**Pentachlor-acetoxymethylcyclopentencarbonssäure** (H 30).  
 — **benzophenoncarbonsäure** (E I 358).  
 — **cyclohexenoncarbonsäure** (H 629).  
 — **ketotetrahydrobenzoesäure** (H 629).  
 — **methylcyclopentenolcarbonsäure** (H 29, 30).  
 — **methylcyclopentenolcarbonsäurenitril** (H 30).  
 — **naphthylphthalid** (H 784).  
 — **oxotetrahydrobenzoesäure** (vgl. H 629).  
 — **propionylbenzoesäure** (H 702).  
 — **propionphenoncarbonsäure** (H 702).  
**Pentamethoxydiphenyl-dicarbonssäure** (H 590).  
 — **essigsäure** 412.  
 — **essigsäurechlorid** 412.  
 — **methancarbonssäure** 412.  
 — **methancarbonssäuremethylester** 412.  
**Pentamethyläther-digalloylchlorid** (E I 249).  
 — **digallussäure** (E I 247).  
 — **digallussäurechlorid** (E I 249).  
 — **digallussäuremethylester** 345 (E I 247, 248).  
**Pentamethylbenzoyl-ameisensäure** (H 722).  
 — **propionsäure** (H 724).  
**Pentamethylenbicyclopentanon-carbonsäure** 449 (E I 311).  
 — **carbonsäureäthylester** 449.  
 — **carbonsäureäthylestersemicarbazon** 449.  
 — **dicarbonssäure** 602 (E I 415).  
 — **dicarbonssäureäthylester** (E I 415).  
 — **dicarbonssäurediäthylester** 603.  
 — **dicarbonssäurediäthylestersemicarbazon** 603.  
 — **tricarbonssäureäthylester** 657 (E I 450).  
 — **tricarbonssäurediäthylester** (E I 450).  
 — **tricarbonssäuretriäthylester** 658 (E I 450).  
**Pentamethylen-cyclo-hexandioncarbonsäureäthylester** 563.  
 — **pentanolcarbonsäure** (E I 17).  
 — **pentanolondicarbonssäure** 745.  
 — **pentanoncarbonsäure** (E I 306).  
**Pentamethylen-cyclopentenon-carbonsäure** 449 (E I 311).  
 — **carbonsäureäthylester** 449.  
 — **carbonsäureäthylestersemicarbazon** 449.  
 — **dicarbonssäure** 602 (E I 415).  
 — **dicarbonssäureäthylester** (E I 415).  
 — **tricarbonssäureäthylester** 657 (E I 450).  
 — **tricarbonssäurediäthylester** (E I 450).  
 — **tricarbonssäuretriäthylester** 658 (E I 450).  
**Pentamethylen-cyclopropanoldicarbonssäure** 330, 331 (E I 231).  
**Pentamethylphenylglyoxylsäure** (H 722).  
**Pentammindikobalttrisalicylat** 36.  
**Pentaoxyaurindicarbonssäure** (H 1064).  
**Pentaoxy-benzophenoncarbonsäuretetra-methyläthersäure** (H 1049).  
 — **fuchsondicarbonssäure** (H 1053).  
 — **fuchsotricarbonssäure** (H 1055).  
 — **hexahydrobenzoesäure** (H 576).  
 — **oxodiphenylmethancarbonssäure, Tetra-methyläther** (H 1049).  
**Pentaphendichinondicarbonssäure** 664.  
**Pentaphenylheptandioncarbonsäurenitril** 593.  
**Pentathiotetraphenylacetamid** (H 213).  
**Pentyl- s. Amyl-.**  
**Pentylol- s. a. Oxyamyl-.**  
**Pentylol-cyclohexancarbonssäure** 13 (H 26).  
 — **cyclohexencarbonssäure** 22 (H 36).  
**Pentylon-cyclohexencarbonssäure** 446 (H 648).  
**Perbrom-benzophenoncarbonsäure** (E I 359).  
 — **benzoylbenzoesäure** (E I 359).  
**Perchlor-acetophenoncarbonsäure** (H 693).  
 — **benzophenoncarbonsäure** (E I 358).  
 — **benzoylbenzoesäure** (E I 358).  
**Perhydroazafrin** vgl. 248.  
**Perylen-chlorphthaloylsäure** 555.  
 — **dichlorphthaloylsäure** 652.  
**Phenacetamino-phenylacrylsäure** (H 683).  
 — **zimsäure** (H 683).  
**Phenacetimino-hydrozimsäure** (H 683).  
 — **phenylpropionsäure** (H 683).  
**Phenacetoxylbenzoesäure** 94.  
 — **benzoesäuremethylester** (E I 33).  
 — **phenyläthylidenmalonsäurediäthylester** (H 523).  
**Phenacetyl-acetessigsäureäthylester** (H 821).  
 — **ameisensäure** 471 (H 632; E I 324).  
 — **benzoesäure** 523 (vgl. H 756).  
 — **cyanbuttersäureäthylester** (H 871).  
 — **cyanessigsäureäthylester** 608 (H 866).  
 — **cyanessigsäureamid** (H 867).  
 — **cyanessigsäuremethylester** (H 866).  
 — **hydrozimsäure** (H 769).  
 — **malonsäurediäthylester** 608 (H 866; E I 419).  
 — **propionsäure** (H 708).  
 — **salicylsäure** (H 973).  
 — **salicylsäuremethylester** (E I 33).  
 — **toluylsäure** (H 765).  
**Phenacyl-acetessigsäure** (H 820).  
 — **acetylhydrozimsäureäthylester** (H 834).  
 — **äpfelsäure** 753 (H 1022).  
 — **äthervanillinsäure** (H 395).  
 — **benzoesäure** 523 (H 757; E I 361).  
 — **benzoylessigsäureäthylester** (H 832).  
 — **benzoylessigsäureäthylesterhydrazon** (H 832).  
 — **benzoylessigsäureäthylestersemicarbazon** (H 832).  
 — **bernsteinsäure** 610 (H 868).  
 — **bernsteinsäureoxim** 610.  
 — **buttersäure** (H 715).  
 — **cyanessigsäure** (H 865).  
 — **cyanessigsäureäthylester** (H 865).  
 — **cyanessigsäuremethylester** (H 865).  
 — **diphenylmethancarbonssäure** (E I 383).

**Phenoxy-fluorencarbonsäureäthylester** (E I 385).

- glykolsäure 682 (H 959).
- glykolsäureureid (H 959).
- glyoxylsäure 567 (H 814; E I 395).
- hydrozimtsäure 532 (H 769; E I 364).
- hydrozimtsäureamid 533.
- hydrozimtsäuremethylester 532, 533 (H 769; E I 364).
- hydrozimtsäurenitril 533.
- isohydantoinensäure (H 959).
- lävulinsäure (H 821).
- malonsäure 608 (H 865; E I 419).
- malonsäure, Derivate 608 (H 865).
- propionsäure 490 (H 711).
- tartronsäureureid (H 1022).
- tartrönnursäure (H 1022).
- valeriansäure (H 721; E I 341).
- zimtsäure 540 (H 779, 780; E I 372).
- zimtsäuremethylester 540 (H 779; E I 372).

**Phenäthyl-acetessigsäureäthylester** 492 (E I 339, 340).

- acetessigsäurementhylester (E I 339, 340).
- acetonylglykolsäure (E I 467).
- anisylidenbernsteinsäure 374.
- benzoylessigsäureäthylester 532.
- benzoylessigsäurementhylester (E I 363).
- benzoylessigsäuremethylester 532.
- glyoxylsäure 484 (H 699; E I 331).
- hydrocinnamoylglykolsäure vgl. 711.
- milthsäure 169.

**Phenanthrencarboylbenzoesäure** (H 790; E I 386).**Phenanthrenchinon-bisbenzoylcarbäthoxy-methid** (H 923).

- bisbenzoylcarbaxymethid, Diäthylester (H 923).
- biscyanhydrin (H 570).
- carbonsäure 587 (H 836; E I 407).
- carbonsäureamid (H 837).
- carbonsäuremethylester 587.
- carbonsäurenitril 587 (H 837).

**Phenanthrendioxalylsäure** (E I 444).**Phenanthrenhydrochinon-acetatacetylsalicylat** (E I 39).

- acetatanisat (E I 73).
- anisat (E I 73).
- benzoatanisat (E I 74).
- salicylat 53 (E I 39).

**Phenanthroxylencetessigsäureäthylester** (H 840).**Phenol-diphenein** vgl. 377.

- glutarein vgl. 711.
- glutarein, Carbinolform 371.
- homophthalein vgl. 375.
- kresolphthalein vgl. 375.
- methylglutarein, Carbinolform 372.
- naphthalein vgl. 376.
- phthalein vgl. 375.
- phthaleindiäthyläther, chinoider (H 983).
- phthaleindimethyläther, chinoider (H 982).
- phthaleinmethyläther, chinoider (H 982).
- phthaleinsäure 375.
- phthalin und Derivate 322 (H 455; E I 228).
- salicylein (H 63).

**Phenoltetracarbonsäure** (E I 289).**Phenoxy-acetaminophenylacrylsäurenitril** 470 (E I 323).

- acetaminotolylacrylsäurenitril (E I 335).
- acetiminophenylpropionsäurenitril 470 (E I 323).
- acetiminotolylpropionsäurenitril (E I 335).
- acetophenencarbonsäure (H 956).
- acetoxybenzoesäure (E I 31).
- acetoxyphenylpropionsäure (H 428).
- acetylbenzoacetodinitril 470, 734 (E I 323).
- acetylbenzylcyanid 683 (H 960; E I 465).
- acetylcyanacetophenon 734.
- acetylsalicylsäure (E I 31).
- acetyltoluacetodinitril 735.
- äthoxybenzoesäure (H 157).
- äthoxybenzoesäureäthylester (H 160).

**Phenoxyäthylbenzyl-malonsäure** 360.

- malonsäurediäthylester 360 (E I 259).
- malonsäurediamid 360.
- malonsäuredichlorid 360.

**Phenoxy-aminochlorphenylcrotonsäurenitril** (E I 466).

- aminophenylcrotonsäurenitril (E I 465).
- anthrachinoncarbonsäure (E I 496).
- benzamid (H 93).
- benzoesäure 40, 93 (H 65, 138, 157; E I 28).
- benzoesäureäthylester (H 74).
- benzoesäuremethylester 46 (H 72).
- benzoesäurephenylester (H 79, 161).
- benzonitril 60, 102.

**Phenoxybenzoyl-acetessigsäurenitril** 734.

- acrylsäure 690.
- acrylsäureäthylestersemicarbazon 693.
- acrylsäuremethylester 691.
- acrylsäuremethylester, dimerer 691.
- acrylsäuremethylestersemicarbazon 691.
- benzoesäure (H 970).
- propionsäure 681 (H 959).
- propionsäureäthylester 681.
- propionsäuremethylester 681.

**Phenoxybuttersäure-carbonsäure** (H 69).

- carbonsäurediäthylester (H 75).

**Phenoxychlorphenylacetessigsäure-äthylester** (E I 466).

- methylester (E I 466).
- nitril (E I 466).

**Phenoxycumarsäure** (H 438).**Phenoxyessigsäure-äthylestercarbonsäureamid** 48, 59 (E I 46).

- carbonsäure 94 (H 69, 138, 158; E I 31, 65, 71).
- carbonsäureamid 43, 59 (E I 46).
- carbonsäurediäthylester (H 75; E I 35).
- carbonsäurediamid (H 96).

**Phenoxy-iminochlorphenylbuttersäurenitril** (E I 466).

- iminophenylbuttersäurenitril (E I 465).
- isobuttersäurecarbonsäure (H 69).
- isobuttersäurecarbonsäurediäthylester (H 75).
- isovaleriansäurecarbonsäure (H 69).
- isovaleriansäurecarbonsäurediäthylester (H 75).
- methoxynaphthylacrylsäureäthylester 313.

- Phenoxymethyl-benzoesäure (E I 95).  
 — benzoesäuremethylester (E I 95).  
 — benzonitril 129, 137, 142 (H 218).  
 — benzylcyanid 161.  
 — phenanthrencarbonsäure 242.  
 — phenylessigsäure 160.  
 — phenylessigsäureäthylester 160.  
 — phenylessigsäurenitril 161.  
 — salicylsäure (H 421).  
 — thiobenzamid (H 219).
- Phenoxyphenoxyphenylacetessigsäureamid (E I 465).
- Phenoxyphenyl-acetessigsäuremethylester 683.  
 — acetessigsäurenitril 683 (H 960; E I 465).  
 — acetoncyanhydrin 288.  
 — butandicarbonsäure 360.  
 — butandicarbonsäurediäthylester 360 (E I 259).  
 — butandicarbonsäurediamid 360.  
 — butandicarbonsäuredichlorid 360.  
 — cyanaceton 683 (H 960; E I 465).  
 — essigsäureamid (H 205; E I 89).  
 — essigsäureureid (E I 90).  
 — propionsäure (H 256; E I 109).
- Phenoxy-propionsäurecarbonsäure (H 69, 158; E I 31).  
 — propionsäurecarbonsäurediäthylester H 75, 160; E I 35).  
 — propylbenzoesäure (E I 118).  
 — propylbenzonitril 166 (E I 118).  
 — toluylacetessigsäurenitril 735.  
 — zimtsäure 184 (H 300, 303; E I 132, 135).  
 — zimtsäureäthylester 185 (H 302, 304; E I 133).  
 — zimtsäureamid (H 302; E I 135).  
 — zimtsäureanhydrid (H 305).  
 — zimtsäuremethylester (H 304).  
 — zimtsäurenitril (H 303).  
 — zimtsäurephenylester (H 305).
- Phenylacetaldehydcyanhydrin (H 257).  
 Phenylacetamino- s. a. Phenacetamino-.
- Phenyl-acetaminoglyoximacetat 462.  
 — acetessigester 485 (H 699; E I 332).  
 — acetessigsäure 485.  
 — acetessigsäureäthylester 485 (H 699; E I 332).  
 — acetessigsäurementhylester (E I 332).  
 — acetessigsäurenitril 485 (H 699; E I 332).  
 — acetoncarbonsäure 487 (H 702).  
 — acetonitrilmercaptan 127.  
 — acetonitrilrhodanid 127.  
 — acetonylidenbuttersäure 507 (E I 348).  
 — acetonylisobernsteinsäure 610 (H 871).  
 — acetonylisobernsteinsäureäthylester 611.  
 — acetonylisobernsteinsäuredimethylester 610.
- Phenylacetoxy- s. a. Phenacetoxy-.
- Phenylacetoxy-benzylbuttersäure 230.  
 — benzylbuttersäuremethylester 230.  
 — methylenessigsäureäthylester (H 306).  
 — methylenessigsäurementhylester (H 307).  
 — methylenessigsäuremethylester (H 306).
- Phenylacetyl- s. a. Phenacetyl-.
- Phenylacetyl-acetoncarbonsäure 572.  
 — äthylmalonsäure 610 (H 871).  
 — äthylmalonsäureäthylester 611.  
 — äthylmalonsäuredimethylester 610.  
 — benzoylbuttersäureäthylester (H 834; E I 401, 402).  
 — benzoylessigsäurenitril (H 833).  
 — bernsteinsäure und Derivate (H 869).  
 — buttersäure 492 (H 715, 716; E I 339).  
 — buttersäureäthylester 492 (H 716; E I 339, 340).  
 — buttersäureamid 492 (H 716).  
 — buttersäurementhylester (E I 339, 340).  
 — buttersäuremethylester (H 716).  
 — chlorcinnamoylbuttersäureäthylester 590.  
 — cyanbuttersäureäthylester 611 (H 871).  
 — cyanbuttersäuremethylester 611.  
 — cyanbuttersäuremethylestersemicarbazon 611.  
 — cyclohexancarbonsäureäthylester (H 740).  
 — glutarsäureäthylesternitril (H 871).  
 — glutarsäurediäthylester (H 870).  
 — isobuttersäureäthylester (H 717; E I 340).  
 — itamalsäure (H 1023).  
 — malonsäuredimethylester 609.  
 — propionsäure 489 (H 709, 710).  
 — valeriansäure 495.  
 — valeriansäureäthylester 495 (E I 341).  
 — valeriansäurementhylester (E I 341).  
 — vinyllessigsäure (H 735; E I 348).
- Phenyläpfelsäure (H 514).  
 Phenyläpfelsäure-äthylester (H 514).  
 — äthylesternitril (H 514).
- Phenyläther-bromsalicylsäure (H 107).  
 — chloresalicylsäure (H 103).  
 — dinitrosalicylsäure (H 122; E I 53).  
 — dinitrosalicylsäureäthylester (E I 53).  
 — glykolsäurecarbonsäure (H 69, 138, 158; E I 31, 65, 71).  
 — glykolsäurecarbonsäurediäthylester (H 75; E I 35).  
 — glykolsäurecarbonsäurediamid (H 96).  
 — mandelsäure (H 201).  
 — mandelsäureamid (H 205; E I 89).  
 — mandelsäureureid (E I 90).  
 — milchsäurecarbonsäure (H 69, 158; E I 31).  
 — milchsäurecarbonsäurediäthylester (H 75, 160; E I 35).  
 — nitrosalicylsäure (H 116, 118; E I 51).  
 — phenylmilchsäure (H 256).  
 — salicylsäure (H 65; E I 28).  
 — salicylsäureäthylester (H 74).  
 — salicylsäureamid (H 93).  
 — salicylsäuremethylester 46 (H 72).  
 — salicylsäurephenylester (H 79).
- Phenyläthoxalyl-buttersäureäthylester 610.  
 — essigsäureamid 607 (E I 417).
- Phenyläthylon- s. Phenylacetyl-.
- Phenyl-aminoglyoxim 462 (H 661).  
 — aminoglyoximidacetat 462.  
 — aminoglyoximidbenzoat 463.  
 — anisalmilchsäure (H 449).  
 — anisat 97 (H 161).

- Phenylanisoyl-äthylbrommalonsäurediäthylester (E I 509).
- äthylisobornsteinsäuredimethylester 760.
  - äthylmalonsäure (H 1033; E I 508).
  - buttersäure (E I 475).
  - buttersäuremethylester (E I 475).
  - cyclopropan-carbonsäure (E I 477).
  - cyclopropan-carbonsäuremethylester (E I 477).
  - cyclopropandicarbonsäure (E I 513).
  - cyclopropandicarbonsäure, Ester (E I 514).
  - propionsäure (H 974).
  - propylen-dicarbonsäuredimethylester (E I 512).
  - vinylmalonsäuredimethylester (E I 512).
- Phenylanthronyl-acetylpropionsäureäthylester (E I 410).
- isobornsteinsäuredimethylester (E I 433).
  - propionsäure (E I 385).
- Phenyl-benzalacetessigsäure 539 (H 779).
- benzalbenzoylpropionsäure (H 789).
  - benzalmilchsäure (H 361).
  - benzalmilchsäuremethylester (H 361).
  - benzaminoglyoximbenzoat 463 (H 661).
  - benzilsäure 244 (E I 170).
  - benzocycloheptendiondicarbonsäure-diäthylester (H 920).
  - benzophenon-carbonsäure (H 786; E I 382).
- Phenylbenzoyl-acetessigsäureäthylester (H 833).
- acetessigsäurenitril (vgl. H 833).
  - acetonitril 523 (H 755; E I 360).
  - acrylsäure 538, 539 (H 777; E I 370).
  - acrylsäureäthylester 602 (H 777; E I 370).
  - acrylsäurementhylester 538 (E I 371).
  - acrylsäuremethylester 539 (H 778).
  - acrylsäuremethylestersemicarbazon 691.
  - acrylsäurenitril (E I 371).
  - acrylsäureoxim 538.
  - äthylbromcyanessigsäuremethylester 622.
  - äthylbrommalonsäuredimethylester 622 (E I 424).
  - äthylbrommalonsäuredinitril 622.
  - äthylmalonsäure 620 (H 886; E I 423).
  - äthylmalonsäure, Derivate 620, 621 (E I 424).
  - ameisensäure (H 754).
  - benzoesäure (H 786; E I 382).
  - benzoylacetonnitril 591.
  - benzoylpropionsäurenitril 592.
  - butan-carbonsäure (E I 366, 367).
  - butan-carbonsäurementhylester (E I 366).
  - butandicarbonsäure (E I 426).
  - butandicarbonsäuredimethylester 624 (E I 426).
  - buten-carbonsäurementhylester 542 (E I 376).
  - butendicarbonsäure (E I 431).
  - buttersäure 532 (H 760; E I 364, 365).
  - buttersäureäthylester 532 (H 770; E I 364).
  - buttersäureamid 533.
  - buttersäuremethylester 532, 533 (H 769, 770; E I 364, 365).
  - buttersäurenitril 533.
- Phenylbenzoyl-buttersäureoxim (H 769).
- buttersäuresemicarbazon (H 769).
  - butylencarbonsäurementhylester 542 (E I 376).
  - butylendicarbonsäure (E I 431).
  - carbäthoxybuttersäure 620.
  - carbomethoxybuttersäure 620.
  - carboxybutyramid 620.
  - chloressigsäureäthylester 523.
  - chloressigsäurechlorid (E I 360).
  - cinnamoylbuttersäureäthylester (E I 410).
  - cinnamoylbuttersäureäthylester, Dibromid (E I 409).
  - crotonsäure 540.
  - crotonsäuremethylester 540.
- Phenylbenzoylcyan-acrylsäure 624.
- acrylsäureäthylester 625.
  - acrylsäuremethylester 625.
  - buttersäure 620.
  - buttersäureäthylester 620.
  - buttersäureamid 620.
  - buttersäuremethylester 620.
  - butyronitril 621.
  - cyclopropan-carbonsäure 625.
  - cyclopropan-carbonsäuremethylester 625.
  - propionsäure 619.
  - propionsäureäthylester 619.
  - propionsäuremethylester 619.
- Phenylbenzoyl-cyclohexandion-carbonsäure-äthylester 628.
- cyclopentanon-carbonsäure, Derivate (H 838, 839).
  - cyclopentenol-carbonsäure (H 977).
- Phenylbenzoylcyclopropan-carbonsäure 540, 541 (E I 373).
- carbonsäureäthylester 541 (E I 373, 374).
  - carbonsäuremethylester 540, 541.
  - carbonsäuremethylesteroxim 540.
  - carbonsäuremethylestersemicarbazon 540.
  - carbonsäureoxim 541.
  - carbonsäuresemicarbazon 540.
  - dicarbonsäure (E I 429).
  - dicarbonsäuredimethylester 625 (E I 429).
  - dicarbonsäuremethylester (E I 429).
  - dicarbonsäuremethylesternitril 625.
  - dicarbonsäurenitril 625.
- Phenylbenzoyldicyanpropan 621.
- Phenylbenzoylcyclobutan-carbonsäure 545.
- Phenylbenzoylessigsäure-äthylester 522 (H 754).
- amid 523 (H 754).
  - menthylester 523 (E I 360).
  - methylester 522 (H 754).
  - nitril (H 755; E I 360).
  - oxim 522.
- Phenylbenzoyl-isobornsteinsäuredinitril (H 885).
- isobuttersäure 532 (H 769, 770).
  - isobuttersäuremethylester 532 (H 769).
  - methacrylsäure (H 780).
  - oxymethylenessigsäureäthylester (H 306).
  - oxymethylenessigsäurementhylester (H 307).

- Phenylbenzoyl-oxymethylenessigsäurenitril** (H 307; E I 135).  
 — pentancarbonsäure (E I 368).  
 — pimelinsäure (H 887).  
 — pivalinsäure (H 772).  
 — propancarbonsäure (E I 365).  
 — propandicarbonsäure 620 (H 886; E I 423).  
 — propandicarbonsäure, Derivate 620, 621 (E I 423, 424).  
**Phenylbenzoylpropen-** s. a. Phenylbenzoylpropylen-.  
**Phenylbenzoylpropionsäure** 528 (H 763, 764; E I 362).  
**Phenylbenzoylpropionsäure-äthylester** 529 (H 764; E I 362).  
 — amid (H 764).  
 — menthylester (E I 362).  
 — methylester 528 (H 764, 765).  
 — nitril 528 (H 764; E I 362).  
 — oxim (H 763).  
 — semicarbazon (H 763, 764).  
**Phenylbenzoyl-propylenearbonsäure** (H 779; E I 372, 373).  
 — propylendicarbonsäuredimethylester (E I 428).  
 — propylmalonsäure (E I 426).  
 — valeriansäure (E I 367).  
 — valeriansäurementhylester (E I 366).  
 — vinyloxyanessigsäuremethylester 625.  
 — vinylessigsäure (E I 373).  
 — vinylmalonsäuredimethylester (E I 428).  
**Phenylbenzyl-äpfelsäure** (H 530).  
 — formylelessigsäureäthylester 529.  
 — glykolsäure 227 (H 347; E I 155).  
**Phenylbenzyliden-** s. Phenylbenzal-.  
**Phenylbenzylstyrylcyclohexanoncarbonsäure-äthylester** (E I 386).  
 — benzyltetronsäure 539.  
 — bicyclononanoloncarbonsäureäthylester (E I 469).  
 — bisäthoxyphenylacetoneitril (E I 228).  
 — bisdioxycarboxynaphthylmethan, Diäthylester (E I 289).  
 — bismethoxyphenylacetoneitril 322 (E I 228).  
**Phenylbrenztraubensäure** 471 (H 682; E I 324).  
**Phenylbrenztraubensäure, dimere** 760 (E I 509).  
**Phenylbrenztraubensäure-äthylester** 472, 473 (E I 326).  
 — äthylesterdibromid 476.  
 — äthylesteroxim (H 684; E I 326).  
 — äthylestersemicarbazon (E I 326).  
 — äthylsemicarbazon (E I 325).  
 — allylstersemicarbazon (E I 326).  
 — amid (E I 326).  
 — carbonsäure (H 863).  
 — cyclohexylestersemicarbazon (E I 326).  
 — diäthylamid 474.  
 — diäthylamidsemicarbazon 474.  
 — essigsäure (E I 420).  
 — methylester (E I 325).  
 — methylestersemicarbazon (E I 325).  
 — methylsemicarbazon (E I 325).  
 — nitriloxim 475.  
 — oxim 472 (H 684; E I 325).  
**Phenylbrenztraubensäure-semicarbazon** (E I 325).  
 — thiosemicarbazon 472.  
**Phenylbrom-** s. a. Bromphenyl-.  
**Phenylbrombenzoyl-äthylmalonsäure** (E I 424).  
 — buttersäure (E I 364).  
 — cyclopropancarbonsäureäthylester (E I 374).  
 — cyclopropandicarbonsäure 626 (E I 430).  
 — propandicarbonsäure (E I 424).  
 — propylenearbonsäure (E I 373).  
 — propylendicarbonsäuredimethylester (E I 428).  
 — vinylmalonsäuredimethylester (E I 428).  
**Phenyl-brombrenztraubensäureäthylester** 476.  
 — brommethoxyphenylbenzoyläthylmalonsäure (E I 515).  
 — bromthiosalicylsäure (E I 60).  
 — butenolcarbonsäure 191.  
 — butyrylessigsäurenitril (H 715).  
 — camphercarbonsäure (E I 350).  
 — carbäthoxycyclopropanindandionspiran 591.  
**Phenylcarbaminylbrenztraubensäure-äthylester** 607 (E I 417).  
 — methylester (E I 417).  
**Phenylcarboxy-äthylphenylcarboxypropyl-äther und Derivate** 165.  
 — benzoylpropionsäure 619.  
 — benzylsulfid 126.  
 — benzylsulfon 126, 137.  
 — benzylsulfoxid 126.  
 — phenylpropiofenon (E I 383).  
 — phenylselendibromid 111.  
 — propylidencampher 517.  
 — propylidencampher, Äthylester 517.  
**Phenylchlor-** s. a. Chlorphenyl-.  
**Phenylchlorbenzoyl-äthylbromcyanessigsäure-methylester** 622.  
 — äthylcyanessigsäuremethylester 621.  
 — cyanbuttersäuremethylester 621.  
 — cyanocyclopropancarbonsäuremethylester 626.  
 — propionsäure 528.  
 — propionsäuremethylester 528.  
 — propionsäurenitril 529.  
**Phenylchlor-cyanbenzylsulfon** (E I 319).  
 — dioxodihydronephthylacetoneitril (H 839).  
 — glyoxim 461.  
 — glyoxim, Diacetat 461.  
 — phenylacetessigsäureäthylester (H 762).  
 — phenylacetessigsäurenitril (H 762).  
 — phenyloctendinocarbonsäureäthylester 590.  
 — styrylcyclohexanoncarbonsäureäthylester 547, 548.  
**Phenylcinnamoyl-äthylmalonsäure** (E I 432).  
 — äthylmalonsäurediäthylester 626 (E I 432).  
 — äthylmalonsäuredimethylester 626.  
 — buttersäure (E I 377).  
 — cyclopentendioncarbonsäureäthylester (E I 432).  
 — essigsäure 539 (H 779).  
 — propancarbonsäure (E I 377).  
 — propandicarbonsäure (E I 432).

Phenyl-cinnamylidenacetyläthylmalonsäure-  
dimethylester 628.  
— cumarinsäurehydrazidin 232.  
— cumarinsäuremethyläther (H 361).  
— cumarinsäuremethyläthermethylster  
(H 361).  
— cumarsäuremethyläther (H 360).  
— cumarsäuremethylätheräthylester  
(H 360).  
— cumarsäuremethyläthermethylester  
(H 360).  
— cumarsäurenitril 232 (H 357).  
— cuminalmilchsäure (H 363).  
— cuminoylpropionsäure (H 772).  
Phenylcyan-acetessigsäureäthylester 608  
(H 866).  
— acetessigsäureamid (H 867).  
— acetessigsäuremethylester (H 866).  
— acetophenon 523 (H 755; E I 360).  
— anthrachinonylsulfid (E I 495).  
— benzylacetone (H 770).  
— benzylsulfon (E I 104).  
— brenztraubensäureäthylester 607 (H 860;  
E I 417).  
— brenztraubensäureäthylesteroxim  
(H 861).  
— brenztraubensäuremethylester (E I 417).  
— cyclohexandion 577 (H 827).  
— cyclohexenolon 577 (H 827).  
— dihydroresorcin 577 (H 827).  
— hydracrylsäureäthylester (H 514).  
— isonitromethan (H 661).  
— methylencampher (E I 355).  
— methylnaphthochinon (H 978).  
— nitromethan (H 661).  
— nitromethanmethyläther (H 661; E I 314).  
Phenylcyclohexandion-carbonsäure (H 826).  
— carbonsäureäthylesteressigsäure (H 907).  
— carbonsäuremethylesteressigsäure  
(H 907).  
— dicarbonsäurediäthylester (H 907).  
— oxalylsäureäthylester (H 877).  
Phenylcyclo-hexanolcarbonsäure (H 317).  
— hexanolontricarbonsäureessigsäuretetra-  
äthylester (H 1052).  
— hexanolontricarbonsäureessigsäuretetra-  
methylester (H 941).  
— hexanoncarbonsäureessigsäuredimethyl-  
ester (H 874; E I 421).  
— hexanonessigsäure (H 739; E I 348).  
— hexenoloncarbonsäure, Derivate (H 968).  
— pentadiendioldicarbonsäurediäthylester  
638 (H 906).  
— pentandioncarbonsäureäthylester 576.  
— pentandiondicarbonsäurediäthylester 638  
(H 906).  
— pentanoncarbonsäure (H 736).  
— pentanondicarbonsäuredimethylester  
(H 874).  
— pentantrionoxalylsäure 639.  
— pentantrionoxalylsäureäthylester 639.  
— pentandioncarbonsäureäthylester (E I 399).  
— pentenoloncarbonsäureäthylester 576.  
— propanoldicarbonsäure 363.  
— propanoldicarbonsäuredimethylester 363.

Phenyl-desoxybenzoincarbonsäure 550.  
— desylacrylsäure (H 789).  
— desylisobernsteinsäuredimethylester  
(E I 432).  
— desylpropionsäure (E I 384).  
— diacetylnaphthyllessigsäurenitril (H 453).  
— diacetylbenzoylbuttersäureäthylester  
(H 890).  
— diacetylbuttersäureäthylester (H 822).  
— diacetylcrotonensäureäthylester (H 827).  
— diacetylpropionsäure (H 822).  
— diazomethancarbonsäureäthylester 465.  
— diazomethancarbonsäuremethylester  
(E I 316).  
— dibenzoylbuttersäureäthylester (E I 409).  
— dibenzoylcyanäthan 592.  
— dibenzoylessigsäure (H 842).  
— dibenzoylglutarsäurediäthylester (H 922;  
E I 455).  
— dibenzoylpropionsäurenitril 592.  
— dicarbäthoxypropionaldehyd 609.  
— dicarboxyäthylindandion 644.  
— diglykolsäure 120.  
— diglykolsäurediäthylester 121.  
— diglykolsäurediamid 123.  
— dihydroresorcoindicarbonsäurediäthylester  
(H 907).  
— dihydroresorcyloxalsäureäthylester (H 877).  
Phenyldihydroresorcylsäure (H 826).  
Phenyldihydroresorcylsäure-äthylätheräthyl-  
ester (H 968).  
— äthylester (H 826).  
— äthylestersemicarbazone (H 826).  
— amid (H 826).  
— methyläthermethylester (H 968).  
— methyläthernitril (H 968).  
— methylester (H 826).  
— nitril 577 (H 827).  
— nitrildioxim (H 827).  
Phenyl-dimethoxycarboxybenzylketon  
(E I 507).  
— dimethoxyphenylisobernsteinsäure 397.  
— dimethoxyphenylpropionsäure 315.  
— dioxodihydronephthylacetoneitril (H 978).  
— dioxohydrindyläthandicarbonsäure 644.  
— dioxohydrindylpropionsäure 589.  
— dioxohydrindylpropionsäureäthylester 589.  
— dioxynaphthyllessigsäurenitril (H 452).  
— diphenylglykolsäure 244 (E I 170).  
— distyrylcyclohexenoloncarbonsäure (E I 172).  
Phenylen-bisbenzoylacrylsäuredinitril  
(E I 446).  
— bisthosaliocylsäure 71.  
— bistropasäure 390.  
— essigsäurebrenztraubensäure (E I 420).  
Phenyllessigsäurebenzoylacrylsäureanhydrid  
(H 728).  
Phenylformyl-bernsteinsäurediäthylester 609.  
— buttersäureäthylester 490.  
— essigsäureäthylester 478 (H 687; E I 328).  
— essigsäureäthylestersemicarbazone (H 689).  
— essigsäuremethylester (H 689).  
— essigsäuremethylester (H 686; E I 327).  
— essigsäuremethylestersemicarbazone (H 687).  
— essigsäurenitril 479 (H 689; E I 329).

- Phenylformyl-pivalinsäure (H 717).  
— propionsäureäthylester 486.
- Phenylglycerinsäure 282, 283 (H 426, 427, 429; E I 207, 208, 209).
- Phenylglycerinsäure-acetat (H 427, 428).  
— äthylesterdibenzoat (H 427, 428).  
— amid (E I 208).  
— diacetat (E I 208).  
— dibenzoat (H 427).  
— methylester 282, 283 (E I 207, 208).  
— methylesterdibenzoat (H 427).
- Phenylglykolenyl-amidin (H 207; E I 91).  
— dioxytetrazotsäure (H 209).  
— oxytetrazotsäure (H 210).
- Phenyl-glykolsäure 113 (H 192; E I 83).  
— glyoxylanisamid (H 659).  
— glyoxylbenzamid (H 659).  
— glyoxylhydroxamsäure 458 (H 661).
- Phenylglyoxylsäure 454 (H 654; E I 313).  
Phenylglyoxylsäure-äthoxybenzylamid (H 659).  
— äthylester 455 (H 657; E I 314).  
— äthylesteroxim 456 (H 657).  
— amid 456 (H 658; E I 314).  
— amid, polymeres (H 659).  
— amid, Oxim 457 (H 661).  
— amyloester 456 (H 659).  
— azin (H 657; E I 314).  
— bornylester 456 (H 658).  
— carbonsäure 604 (H 857; E I 416).  
— carbonsäureamid (H 859).  
— chlorid (E I 314).  
— diäthylamid 456.  
— diäthylamidsemicarbazon 457.  
— dicarbonsäure 659 (H 927; E I 451).  
— diphenylmercaptol (H 666).  
— hydrazon (E I 314).  
— imid (H 655; E I 313).  
— isoamyloester (H 658).  
— isobutylester (H 658).  
— mentylester 456 (H 658).  
— methoxybenzylamid (H 659).  
— methylamid (H 659).  
— methylester 455 (H 657).  
— methylestercarbonsäure (H 859).  
— methylesterdimethylacetal 455.  
— methylesteroxim (H 657).  
— methylesteroximmethyläther (H 657).  
— nitril 457 (H 659; E I 314).  
— nitriloxim 457 (H 660).  
— nitriloxim, Methyläther 457.  
— oxim 454, 455 (H 655, 656; E I 313).  
— propylester (H 658).  
— semicarbazon 455 (E I 314).  
— thiosemicarbazon 455.
- Phenyl-hexadienolnoncarbonsäure, Äthylester 576 (H 825); Nitril 576.  
— hexadioncarbonsäure, Äthylester 576 (H 825); Nitril 576.  
— hydroacrylsäure 147, 158 (H 248, 261; E I 108, 114).  
— hydrocinnamoyläthylmalonsäuredimethylester 624.  
— indandionessigsäure und Derivate 589 (H 837).
- Phenylindandionyl-isobornsteinsäure 644.  
— isobornsteinsäureäthylester 644.  
— isobornsteinsäurediäthylester 644.  
— propionsäure 589.  
— propionsäureäthylester 589.
- Phenyl-indenoncarbonsäure 544.  
— indenoncarbonsäureäthylester 544.  
— indonylessigsäure (H 781; E I 377).  
— indonylessigsäure, Derivate (H 781; E I 377).  
— indonylpropionsäure (H 781).  
— isobutyrylbenzoylbuttersäureäthylester (H 834; E I 402).  
— isobutyrylbuttersäure (H 722).  
— isobutyrylbuttersäureamid (H 723).  
— isobutyrylbuttersäuresemicarbazon (H 722).  
— itamalsäure (H 516).  
— ketencarbonsäuremethylester (E I 343).  
— lävilinsäure (H 708, 709).
- Phenylmercapto-benzaminophenylthiopropionsäurephenylester (H 686).  
— benzoessäure (H 126, 185).  
— benzoessäureäthylester (H 131).  
— benzophenoncarbonsäure (E I 471).  
— benzoylbenzoessäure (E I 471).  
— benzylacetessigsäureäthylester (H 961).  
— benzylbenzoylessigsäureäthylester (H 974).  
— buttersäurecarbonsäure (E I 57).  
— cyananthrachinon (E I 495).  
— dianisyllessigsäure 369.  
— diphenylacetylchlorid 226.  
— diphenyllessigsäure 225.  
— hydrozimsäure 152.  
— phenylacetylpropionsäureäthylester (H 961).  
— phenylbenzoylpropionsäureäthylester (H 974).  
— phenyllessigsäure 126.  
— phenylpropionsäure 152.  
— propionsäurecarbonsäure (E I 57).  
— zimtsäure (H 303; E I 133).  
— zimtsäureäthylester (H 303).
- Phenyl-methazonsäure 458.  
— methoxalyllessigsäureamid (E I 417).
- Phenylmethoxy- s. a. Methoxyphenyl-.
- Phenylmethoxy-acetoxynaphthyllessigsäure-nitril (H 452).  
— benzoylpropionsäure (H 974).  
— benzylacrylsäure 235.  
— benzylacrylsäureäthylester 235.  
— benzylacrylsäuremethylester 235.  
— benzylglykolsäure 314.  
— cinnamoyläthylmalonsäuredimethylester 761.  
— naphthylacrylsäure 313.  
— phenacylisobornsteinsäure (H 1033; E I 508).
- Phenylmethoxyphenyl-acrylsäure (E I 159).  
— bernsteinsäure 372.  
— bernsteinsäuredinitril 372.  
— cyclohexanondicarbonsäuredimethylester 761.  
— cyclohexanoncarbonsäureäthylester 713.

- Phenylmethoxyphenyl-fulgensäure (H 533).  
 — hexenondicarbonsäuredimethylester 761.  
 — hydracrylsäure (H 466).  
 — hydracrylsäureäthylester (H 446).  
 — isobornsteinsäure 373.  
 — pentendicarbonsäure 374.  
 — propionsäure 228 (H 348).  
 Phenylmethoxystyryl-cyclohexanolcarbon-  
 säureäthylester (E I 498).  
 — cyclohexenoncarbon säureäthylester  
 (E I 481).  
 Phenylmethyl- s. a. Methylphenyl-  
 Phenyl-methylaminoäthylidendiacetylbutter-  
 säureäthylester (H 875).  
 — methylphenacylvaleriansäure (E I 369).  
 — milchsäure 152, 153, 154, 156 (H 248, 256,  
 259; E I 108, 111, 112, 113).  
 — milchsäureäthylester 153, 154 (H 256;  
 E I 111, 112).  
 — milchsäureamid 153 (E I 111).  
 — milchsäurebornylester 153, 154.  
 — milchsäurementhylester 153, 154.  
 — milchsäuremethylester 153 (E I 111).  
 — milchsäurenitril (H 257).  
 — naphthochinoncarbon säureäthylester  
 590.  
 — naphthylbenzoylpropionsäureäthylester  
 (H 791 Z. 1 v. o.).  
 — naphthylglykolsäure 242 (H 366).  
 — naphthylhydracrylsäure (E I 168, 169).  
 — naphthylhydracrylsäureäthylester  
 (E I 168, 169).  
 Phenylnitro- s. a. Nitrophenyl-  
 Phenylnitro-acetonitrilmethyläther (H 661;  
 E I 314).  
 — benzoxyloxymethylenessigsäureäthylester  
 (H 307).  
 — benzoylpropionsäuremethylester (H 764).  
 — benzylglykolsäure (E I 155).  
 — phenylanisoylbutyronitril 716.  
 — phenylbenzoylbutyramid 551.  
 — phenylbenzoylbutyronitril 551.  
 — phenylbenzoylcyanocyclopropan 554.  
 — thiosalicylsäure (H 133).  
 Phenyl-octadiendioncarbon säuremethylester  
 579.  
 — oxäthylenamidoxim 124 (H 208).  
 — oxalacetamid 607 (E I 417).  
 Phenylloxallessigsäure-äthylesteramid 607  
 (E I 417).  
 — äthylesternitril 607 (H 860; E I 417).  
 — äthylesternitroxim (H 861).  
 — diäthylester 610 (H 860; E I 417).  
 — dimethylester 607 (E I 417).  
 — methylesteramid (E I 417).  
 — methylesternitril (E I 417).  
 Phenyloxy- s. a. Oxyphenyl-  
 Phenyloxyäthoxybenzylcyclopentenoncarbon-  
 säure (E I 497).  
 Phenyloxybenzyl-buttersäure 229, 230.  
 — buttersäuremethylester 230.  
 — cyclopropancarbon säure 237, 238, 239.  
 — cyclopropancarbon säureamid 239.  
 — cyclopropancarbon säuremethylester 238,  
 239.  
 Phenylloxybenzyl-pentandicarbon säure  
 (H 530).  
 — pimelinsäure (H 530).  
 Phenylloxy-carboxynaphthylcarbinol, Methyl-  
 ester (E I 225).  
 — dimethoxycarboxystyrylketon (E I 507).  
 — glyoxim 458, 459.  
 — glyoxim, Diacetat, Triacetat und Diben-  
 zoylderivat 460.  
 — homocampholsäure 194 (H 323; E I 142).  
 — homocampholsäureäthylester (E I 142).  
 — homocampholsäuremethylester 194 (H 323).  
 — methoxynaphthyllessigsäurenitril (H 452).  
 Phenylloxymethylen-buttersäureäthylester  
 490.  
 — essigsäureäthylester 478 (H 687; E I 328).  
 — essigsäurementhylester (H 689).  
 — essigsäuremethylester (H 686; E I 327).  
 — essigsäurenitril 479 (H 689; E I 329).  
 Phenylloxy-methylphenylbenzylessigsäure 245.  
 — methylphenyllessigsäure 228 (H 349;  
 E I 156).  
 — naphthyllessigsäure (H 366).  
 — phenylacrylsäure (H 356, 357, 358;  
 E I 160, 164).  
 — phenyläthancarbon säure (H 348; E I 155).  
 — phenylessigsäure 223 (H 341, 342; E I 151).  
 — phenylpropionsäure (H 346, 347, 348;  
 E I 155).  
 Phenylphenacetyl-acrylsäure (H 779).  
 — propionsäure (H 768).  
 Phenylphenacyl-brenzweinsäure (H 886).  
 — brenzweinsäure, Derivate (H 887).  
 — essigsäure 528 (H 763; E I 362).  
 — essigsäuremethylester 528 (H 764).  
 — essigsäurenitril 528 (H 764;  
 E I 362).  
 — isobornsteinsäure 620 (H 886; E I 423).  
 — isobornsteinsäure, Derivate 620, 621  
 (H 886; E I 423, 424).  
 Phenyl-phenylbutadienylcyclohexanolon-  
 carbon säureäthylester (E I 481).  
 — phenylbutadienylcyclohexenoncarbon-  
 säureäthylester (E I 384).  
 — phenylcyanbutenylketon 542.  
 — phthalylcyclopropancarbon säureäthylester  
 591.  
 — phthalylglutarsäurediäthylester (H 920).  
 Phenylpivaloyl-äthylmalonsäure 611.  
 — äthylmalonsäurediäthylester 612.  
 — äthylmalonsäuredimethylester 612.  
 — äthylmalonsäuremethylester 612.  
 — benzoylbuttersäureäthylester (E I 402).  
 — buttersäure 497 (H 724).  
 — cyclopropandicarbon säuredimethylester  
 613.  
 Phenylpropionyl-essigsäureäthylester (H 709).  
 — essigsäureamid (H 709).  
 — essigsäurenitril (H 709; E I 336).  
 — isobuttersäureäthylester (H 721).  
 Phenylpropyl- s. a. Hydrocinnamyl-  
 Phenylpropyl-acetessigsäure 495.  
 — acetessigsäureäthylester 495 (E I 341).  
 — acetessigsäurementhylester (E I 341).  
 — benzoylessigsäurementhylester (E I 366).



- Phenyl-salicylamid (H 93).  
 — salicylat 50 (H 76; E I 37).  
 — salicylsäure 40 (H 65, 339, 341; E I 28).  
 — salicylsäure, Derivate (H 339).  
 — selenosalicylsäure (E I 61).  
 — selenosalicylsäureamid (E I 63).  
 — selenosalicylsäurechlorid (E I 62).  
 — selenosalicylsäuremethylester (E I 62).  
 Phenylstyryl-cyclohexanolcarbonsäure-  
 äthylester (H 978; E I 478).  
 — cyclohexanodicarbonsäuredimethylester  
 628.  
 — cyclohexenoncarbonsäureäthylester  
 (H 784; E I 381).  
 — methoxystyrylcyclohexenolcarbonsäure  
 (E I 229).  
 — methylstyrylcyclohexenolcarbonsäure  
 (E I 173).  
 — nitrostyrylcyclohexenolcarbonsäure  
 (E I 172).  
 — styrylvinylcyclohexenolcarbonsäure  
 (E I 173).  
 Phenylsulfon- s. a. Phenylsulfoxyd-  
 Phenylsulfonphenylsigsäure 126.  
 Phenylsulfon-benzamid (H 132, 186).  
 — benzoessäure (H 127, 185).  
 — benzoessäureäthylester (H 131).  
 — benzoessäureanhydrid (H 132).  
 — benzoessäuremethylester (H 130).  
 — benzoylchlorid (H 132, 186).  
 — cumarinsäure 297.  
 — dibenzylessigsäureäthylester (H 350).  
 — dibenzylessigsäurenitril (H 351).  
 — dioxynaphthylacrylsäurenitril 368.  
 — diphenylpropionsäure (H 347).  
 — essigsäurecarbonsäure 73.  
 — essigsäurecarbonsäuredimethylester 75.  
 — hydrozimsäure (H 255).  
 — hydrozimsäureäthylester (H 255, 258).  
 — hydrozimsäureamid (H 255).  
 — isopropylzimsäurenitril (H 316).  
 — methoxynaphthylacrylsäurenitril 312.  
 — methylbenzoessäure 137.  
 — nitrophenylpropionsäure (H 256).  
 — oxynaphthylacrylsäurenitril 312.  
 — phenylessigsäure 126.  
 — phenylhydrozimsäure (H 347).  
 — phenylpropionsäure (H 255).  
 — phenylpropionsäureäthylester (H 255,  
 258).  
 — phenylpropionsäureamid (H 255).  
 — styrylacrylsäurenitril (H 325).  
 — tolylpropionsäure (H 270, 271).  
 — zimsäurenitril 186 (H 305).  
 Phenylsulfoxyd-benzoessäure (H 127).  
 — essigsäurecarbonsäure 73, 960 (E I 57).  
 — phenylessigsäure s. Phenylsulfonphenyl-  
 essigsäure.  
 Phenyl-tartronsäure (H 510; E I 257).  
 — telluroglykolsäurecarbonsäure 78.  
 — tetramethylphenylglykolsäure (H 353).  
 Phenylthio- s. a. Phenylmercapto-  
 Phenylthioacetylamisensäure 478 (H 685;  
 E I 326).  
 Phenylthio-benzilsäure 225.  
 — benzilsäurechlorid 226.  
 Phenylthioglykolsäure (H 213).  
 Phenylthioglykolsäure-carbonsäure 73 (H 129,  
 186; E I 56).  
 — carbonsäureäthylester (H 132).  
 — carbonsäurediäthylester (H 186).  
 — carbonsäuredimethylester (H 131, 186;  
 E I 58).  
 — carbonsäuremethylester (H 131; E I 58).  
 — carbonsäurenitril (H 132).  
 — methylestercarbonsäuremethylester  
 (H 131, 186; E I 58).  
 — methylestercarbonsäurenitril (H 133).  
 — oxalylsäure (H 950).  
 Phenyl-thioresorcyylimid 257.  
 — thiomilchsäure 156 (E I 112).  
 — thiosalicylsäure (H 126).  
 — thiosalicylsäureäthylester (H 131).  
 — tolyliso-buttersäure (E I 366).  
 — tolylpentancarbonsäure (E I 369).  
 — tolylglykolsäure (E I 156).  
 — tolylhydracrylsäure (E I 157).  
 — triacetylbuttersäureäthylester (H 875).  
 Phenyltrimethylacetyl- s. a. Phenylpivaloyl-  
 Phenyltrimethylacetyl-äthylmalonsäure 611.  
 — buttersäure 497 (H 724).  
 — cyclopropandicarbonsäuredimethyl-  
 ester 613.  
 Phloracetophenoncarbonsäureäthylester  
 (E I 502).  
 Phloretinsäure 145 (H 244; E I 106).  
 Phloretinsäure-äthylester (H 246; E I 106).  
 — a mid (H 246; E I 107).  
 — isoamylester (vgl. H 246).  
 — methylester (E I 106).  
 — nitril 146 (E I 107).  
 Phloroglucin-carbonsäure 334 (H 468; E I 234).  
 — carbonsäureäthylester (E I 236).  
 — carbonsäureamid 335.  
 — dicarbonsäurediäthylester 406 (H 577;  
 E I 285).  
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 285).  
 — dicarbonsäuremethylesteramid (E I 285).  
 — dimethylätherdicarbonsäure 406.  
 — dimethylätherdicarbonsäurediäthylester  
 407.  
 — methylätherdicarbonsäurediäthylester 407.  
 — oxybenzoat (E I 74).  
 — thiocarbonsäureäthylamid 335.  
 — thiocarbonsäuremethylester 335.  
 — tricrotonsäure (H 591).  
 — trimethylätherdicarbonsäure 406.  
 — trimethylätherdicarbonsäuredimethyl-  
 ester 406.  
 Phlorotanninrot (H 469).  
 Phosphorsäure-bischlorformylphenylester-  
 trichlorid 55.  
 — carboxynaphthylester (H 329, 332, 335).  
 — carboxyphenylester (H 69, 138, 158).  
 — chlorocarboxyphenylester (H 103).  
 — ohlorchlorformylnaphthylestertetrachlorid  
 (H 333).  
 — chlorchlorformylphenylesterdichlorid  
 (H 101, 103).

- Phosphorsäure-chlorformyl-naphthylester-dichlorid (H 329, 336).  
 — chlorformyl-naphthylestertetrachlorid (H 333).  
 — chlorformylphenylesterdichlorid (H 86, 140, 164; E I 66, 77).  
 — chlorformylphenylestertetrachlorid 56 (H 87, 140).  
 — diäthylester-carboxynaphthylester (H 329).  
 — diäthylester-chlorformyl-naphthylester-dichlorid (H 333).  
 — dibromchlorformylphenylestertetrachlorid (H 112).  
 — dichlorchlorformylphenylesterdichlorid 63.  
 — dichlorchlorformylphenylestertetrachlorid 63 (vgl. H 106).  
 — dijodchlorformylphenylestertetrachlorid (H 114).  
 — diphenylcarboxyisopropylester (H 350).  
 — methylcarboxyphenylester (H 222, 229, 235).  
 — methylchlorformylphenylesterdichlorid (H 223, 230, 236).  
 — methylchlorformylphenylestertetrachlorid (H 223).  
 — methylester-carboxyphenylester 44.  
 — methylestersalicylsäureanhydrid 56.  
 Photosantonsäure (H 497; E I 254).  
 Phthalacon-carbonsäure (H 843).  
 — carbonsäure, Derivate (H 843).  
 — isocarbonsäureäthylester (H 844).  
 Phthalaldehydsäure 464 (H 666; E I 316).  
 Phthalaldehydsäure-äthylester (H 669).  
 — äthylesterazin 465.  
 — benzoylhydrazon (H 669).  
 — hydrazonjodäthylat (H 669).  
 — hydrazonjodmethylat (H 669).  
 — imid 464 (H 668; E I 316).  
 — methylester 465 (H 669; E I 316).  
 — oxim 465 (H 669).  
 — oxydiphenylacetylhydrazon (H 669).  
 — oxymethylbenzoylhydrazon (H 669).  
 — semicarbazon (H 669).  
 Phthalimidylpropiolacton (H 867).  
 Phthalonaldehydsäure (H 814).  
 Phthalonsäure 604 (H 857; E I 416).  
 Phthalonsäure-amid (H 859; E I 416).  
 — dimethylester 605.  
 — dimethylester-semicarbazon 606.  
 — methylester 605 (H 859).  
 — methylester-semicarbazon 605.  
 — nitriloxim (H 859).  
 — semicarbazon 605.  
 Phthaloxyl-dimalonsäuretetraäthylester (H 938).  
 Phthaloylphthalsäure 660 (H 932).  
 Phthaloylsäureindandion 628.  
 Phthalsäurebiscarbothoxyphenylester 48.  
 Phthalyl-acetessigsäureäthylester (vgl. E I 421).  
 — anthrachinoncarbonsäure (E I 446).  
 — bisoxybenzoesäureäthylester (H 140, 160).  
 — cyanessigsäureäthylester (vgl. E I 441).  
 — cyanid (E I 440).  
 Phthalyl-cyclopentenondicarbonsäurediäthylester (H 932).  
 — dimalonsäuretetraäthylester (vgl. E I 456).  
 — dimandelsäuredinitril (H 207).  
 — diphenyldicarbononsäure (E I 446).  
 — disalicylsäurediäthylester 48.  
 — disalicylsäuredinaphthylester 53.  
 — disalicylsäurediphenylester 51.  
 — glutarsäurediäthylester (H 906).  
 — malonsäurediäthylester vgl. 636.  
 — naphthalindicarbononsäure 646.  
 Physciaein (H 430; E I 209).  
 Piconchinoncarbonsäure (H 844).  
 Pikroerythrin (H 414, 430).  
 Pikryl-acetessigsäureäthylester (H 701).  
 — äthersalicylsäuremethylester (H 72).  
 — äthervanillinsäure (H 395).  
 — tartronsäurediäthylester (H 510).  
 Pinennitrosocyanid (H 641).  
 Pinitpentaanisat (E I 74).  
 Pinocamphoncarbonsäure, Derivate (H 641).  
 Pinolsäure 12 (H 25).  
 Pinolsäureäthylester 12.  
 Pinononsäure 427 (H 617; E I 296).  
 Pinononsäure, Derivate 427 (H 617; E I 296).  
 Pinonsäure 431, 432 (H 622, 623, 624, 625; E I 297, 298).  
 Pinonsäure-äthylester 431 (H 624).  
 — äthylester-cyanhydrin 329.  
 — äthylester-semicarbazon 431, 432.  
 — cyanhydrin 329.  
 — methylester (E I 298).  
 — oxim (H 623).  
 — semicarbazon 431 (H 623, 624, 625; E I 298).  
 Pinoylameisensäure (H 850).  
 Podocarpinsäure 197 (H 326).  
 Podocarpinsäure-äthylester (H 327).  
 — methylester (H 327).  
 Podocarpsäure 197 (H 326).  
 Poly-chlorsalicylid (H 101).  
 — cyclopharsäure (E I 20).  
 — dibromsalicylid (H 111; E I 49).  
 — dichlorsalicylid (H 106).  
 — dijodsalicylid (H 114).  
 — homosalicylid (H 234).  
 — kresotid (H 234).  
 — salicylid 39 (H 62; E I 27).  
 Polysciassapogenin 306 Anm.  
 Prabangsäure 305.  
 Prabangsäuremethylester 305.  
 Prehnomalsäure (H 589).  
 Primulacampher (H 381; E I 178).  
 Propanokamphocarbonsäure 673, 674.  
 Propenylsalicylsäure (E I 139).  
 Propionyl-benzoesäure 486 (H 701; E I 333);  
 Derivate s. bei Propiophenoncarbonsäure.  
 — benzylcyanid (H 709; E I 336).  
 — campholsäureäthylester (H 629).  
 — campholsäureäthylester-semicarbazon (H 629).  
 — homoferulasäure (H 440).

- Propionyl-isophenanthroxylencetessigsäure-äthylester** (H 982).  
 — **kresotinsäure** (E I 99).  
 — **mandelsäureäthylester** (H 196).  
 — **mandelsäuremethylester** (H 196).  
 — **oxybenzoesäure** 42.  
 — **oxybenzoesäuretrichlorbutylester** (E I 36).  
 — **oxycyanphenylbutylencarbonsäurenitril** (H 524).  
 — **oxymethylbenzoesäure** (E I 99).  
 — **oxyphenylessigsäureäthylester** (H 196).  
 — **oxyphenylessigsäuremethylester** (H 196).  
 — **salicylsäure** 42.  
 — **salicylsäuretrichlorbutylester** (E I 36).  
**Propiophenoncarbonsäure** 482, 486 (H 696, 701; E I 330, 333).  
**Propiophenoncarbonsäure-äthylamid** (H 702).  
 — **amid** (H 702).  
 — **diäthylamid** 486, 487.  
 — **diäthylamidoxim** 486, 487.  
 — **diäthylamidsemicarbazon** 486, 487.  
 — **methylester** (E I 334).  
**Propiophenon-cyanhydrin** 166.  
**dicarbonsäure** 608 (H 865, 867; E I 419).  
 — **dicarbonsäure, Anhydroverbindung** (H 867).  
 — **dicarbonsäureäthylesternitril** (H 865).  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 865; E I 420).  
 — **dicarbonsäuremethylesternitril** (H 865).  
 — **dicarbonsäurenitril** (H 865).  
 — **tetracarbonsäure** (H 937).  
**Propyläther-bromsalicylsäure** (H 108).  
 — **bromsalicylsäuremethylester** (H 109).  
 — **cumarinsäure** (E I 125).  
 — **cumarinsäureamid** (E I 126).  
 — **cumarsäure** (E I 122).  
 — **cumarsäureamid** (E I 124).  
 — **mandelsäure** (H 201).  
 — **mandelsäureäthylester** (H 202).  
 — **nitrosalicylsäurenitril** (H 120).  
 — **salicylsäure** (H 65).  
 — **salicylsäurechlorid** (E I 43).  
 — **salicylsäurementhylester** (E I 37).  
 — **salicylsäuremethylester** (E I 33).  
 — **vanillinsäure** (H 395).  
**Propyl-anisat** 97.  
 — **anisoylaminobutylketon** (H 166).  
 — **anisoylaminobutylketon, Oxim und Semicarbazon** (H 166).  
 — **benzophenoncarbonsäure** (E I 366).  
 — **benzoylbenzoesäure** (E I 366).  
 — **benzoylessigsäureäthylester** (H 715).  
 — **benzoylessigsäurementhylester** (E I 339).  
 — **benzoylisobornsteinsäureäthylesternitril** (H 872).  
 — **benzoylisobornsteinsäuremethylesternitril** (H 872).  
 — **benzoylpropionsäure** (H 721).  
 — **camphercarbonsäuremethylester** (H 652).  
 — **campherylidenpropionsäure** 452.  
 — **campherylidenpropionsäureäthylester** 453.  
 — **camphocarbonsäurenitril** (H 39).  
 — **cyanbenzylketon** (H 715).  
 — **cyancampher** (H 39).  
**Propyl-cyancyclohexanon** 427.  
 — **cyancyclohexanonsemicarbazon** 427.  
 — **cyclohexandioncarbonsäureäthylester** 558.  
 — **cyclohexandiondicarbonsäurediäthylester** (H 900).  
 — **cyclohexanoncarbonsäurenitril** 427.  
 — **dihydroresorcylsäureäthylester** 558.  
**Propylen-acetessigsäure** (H 606).  
 — **acetiminomethylendisulfid** (H 104).  
**Propyloxy-benzalmalonsäureäthylesternitril** (H 522).  
 — **benzalmalonsäuremethylesternitril** (H 521).  
 — **benzamid** (H 167).  
 — **benzoesäure** 93 (H 65, 156; E I 64, 70).  
 — **benzoesäurementhylester** (E I 37, 65, 72).  
 — **benzoesäuremethylester** (E I 33, 65, 71).  
 — **benzoylchlorid** (E I 43, 66, 77).  
 — **cyancyclohexen** 16.  
 — **cyanzimtsäureäthylester** (H 522).  
 — **cyanzimtsäuremethylester** (H 521).  
 — **methylzimtsäure** 187.  
 — **methylzimtsäuremethylester** 188.  
 — **naphthoesäure** (H 329).  
 — **phenylpropionsäure** (E I 105, 106, 109).  
 — **tetrahydrobenzonitril** 16.  
 — **zimtsäure** 179.  
 — **zimtsäureäthylester** 180.  
 — **zimtsäureamid** 182.  
 — **zimtsäuremethylester** 180.  
 — **zimtsäurenitril** (H 303).  
**Propylphenacyl-cyanessigsäure** (H 872).  
 — **cyanessigsäureäthylester** (H 872).  
 — **cyanessigsäuremethylester** (H 872).  
 — **essigsäure** (H 721).  
 — **malonsäureäthylesternitril** (H 872).  
 — **malonsäuremethylesternitril** (H 872).  
 — **malonsäurenitril** (H 872).  
**Propyl-phenylacetylglutaconsäurediäthylester** (H 874).  
 — **phenylhydracrylsäureäthylester** 172.  
 — **resorcincarbonsäure** 288 (E I 210).  
 — **salicylsäure** (H 270; E I 118).  
 — **succinylbornsteinsäurediäthylester** (H 900).  
**Prosolannellsäure** vgl. 665.  
**Proteasäure** (H 429).  
**Protocatechualdehyd-cyanhydrin** (H 494).  
 — **cyanhydrin, Triacetat** 349.  
**Protocatechusäure** 260 (H 389; E I 187).  
**o-Protocatechusäure** 248 (H 375; E I 173).  
**Protocatechusäure-äthylester** (H 396).  
 — **amid** (H 398).  
 — **biscarbonsäuremethylester** (H 396).  
 — **carboxyphenylester** (H 397).  
 — **methoxyphenylester** (H 397).  
 — **methylester** 263 (H 396).  
 — **nitril** 264 (H 398; E I 192).  
 — **phenylester** (H 397).  
**Protocatechuyll** (Bezeichnung) (H 3).  
**Protocatechuyll-ameisensäure** (H 988; E I 484).  
 — **glycin** (H 398).  
 — **oxybenzoesäure** (H 397).  
**Prunasin** vgl. 117.  
**Prunasinsäure** vgl. 115.

Prunol<sup>202</sup>.  
Pseudo-citrylidenacetessigsäure (E I 312).  
— cumochinoncarbonsäure (H 803).  
— mekoninsäure (H 494; E I 252).  
— mekoninsäuremethylester 349.  
— opiansäure (H 990).  
— opiansäureoxim (H 990).  
— purpurin 766 (H 1044; E I 517).  
— selenophthalimidin (H 220).  
— thebaolcarbonsäure (H 531).  
— thiophthalimidin (H 219).  
Pulegenolsäure (H 31; E I 14).  
Pulegol-essigsäure (H 27).  
— essigsäureäthylester (H 37).  
Pulegol-essigsäure (H 628).  
— malonsäure (H 851).  
— malonsäure, Anhydroverbindung (H 851).  
— malonsäurediäthylester (H 851).  
— malonsäuredimethylester (H 851).  
Purpurincarbonsäure 766 (H 1044, 1045; E I 517).  
Purpurogallin (Konstitution) 339 Anm.  
Purpurogallin-carbonsäure 339, 765 (H 479).  
— carbonsäuremethylester 339.  
— tetramethyläthercarbonsäure (H 479).  
— tetramethyläthercarbonsäuremethylester (H 479).  
Purpurogallon (E I 260).  
Purpurogallon-äthylester (E I 261).  
— carbonsäure 339, 411 (H 479).  
— dimethyläther (E I 261).  
— trimethyläthermethylester (E I 261).  
Purpuroxanthincarbonsäure 761 (H 4036).  
Pyrensäure (H 888; E I 427).  
Pyrensäuremethylester (E I 427).  
Pyrogallol-carbonsäure 331, 335 (H 464, 470; E I 232, 236).  
— carbonsäureäthylester (H 467).  
— carbonsäuremethylester (H 466).  
— dicarbonsäure (H 578; E I 285).  
— dicarbonsäure, Monoacetat und Diacetat (E I 286).  
— dithiocarbonsäure (H 467).  
— salicylat (H 83).  
— salicylein 39 (H 63).  
— thiocarbonsäureallylamid 333.  
— trimethylätherdicarbonsäure 404 (E I 284).  
Pyroprosolanellsäure vgl. 636.

Q.

Quecksilber-bisthiosalicylsäure 71.  
— salicylat 33 (H 60; E I 25).  
Quillajasapogenin 737.  
Quillajasäure und Derivate 737.

R.

Ramalinellsäure 274.  
Ramalsäure (H 416).  
Rechtsmandelsäure (H 192; E I 83); Derivate  
s. bei Mandelsäure.  
Reductodehydrocholsäure vgl. 735.

Reiakleis, Säure  $C_{10}H_{10}O_2$ , aus — 722.  
Resaldol 740.  
Resacetophenon-carbonsäure 726 (H 1000).  
— carbonsäureäthylester (H 1001).  
— carbonsäuremethylester 726 (H 1000).  
— carbonsäuremethylesterhydrazon (H 1000).  
— diäthyläthercarbonsäureäthylester (H 1001).  
— dimethyläthercarbonsäure (H 1000).  
Resocyclopharol (E I 19).  
Resodicarbonsäure 384, 385 (H 550, 553; E I 275, 276, 277).  
Resodicarbonsäure-äthylester (H 553).  
— diäthylester (H 553).  
Resorcin-carbonsäure 251, 259, 266 (H 377, 388, 404; E I 176, 186, 195).  
— carbonsäureäthylester (H 405).  
— carbonsäureessigsäure (H 558).  
— dicarbonsäure 384, 385 (H 550, 553; E I 275, 276, 277).  
— dicarbonsäureäthylester (H 553).  
— dicarbonsäurediäthylester (H 553).  
— dicarbonsäureessigsäuretrimethylester (H 586).  
— dicrotonsäure (H 563).  
— dikresotinat (H 229).  
— disalicylat (H 82).  
— methyläthersalicylat (H 82).  
— salicylat (H 82; E I 39; s. a. H 18, 45 Anm.).  
— salicylein (H 63).  
— tricarbonsäureamid (H 586).  
— tricarbonsäurediäthylester (H 585).  
— tricarbonsäurediäthylesteramid (H 586).  
— tricarbonsäuretriäthylester (H 585).  
Resorcylsäure 251, 259, 266 (H 377, 388, 404; E I 176, 186, 195).  
Resorcylsäure-acetonyl ester (H 405).  
— äthylester 252 (H 405).  
— amid 253.  
— amidoxim (H 382).  
— biscarbonsäuremethylester (H 380).  
— carbonsäuremethylester (H 380).  
— chloridcarbonsäuremethylester (H 382).  
— dimethyläther 252, 259 (H 379, 388, 405; E I 177, 195).  
— iminoäthyläther 253.  
— iminomethyläther 253.  
— methyläther 252 (H 378, 379; E I 177, 186).  
— methylester 252, 260 (H 405; E I 178).  
— nitril 253 (H 382).  
— nitrobenzylester (E I 178).  
— oxycarboxyphenylester 253.  
— phenacyl ester (H 406).  
Retenglykolsäure (H 363; E I 166).  
Retoxylen-acetessigester (E I 408).  
— acetessigesterhydrazin (E I 409).  
— essigsäureäthylester (E I 379).  
Rhein (H 1033; E I 510).  
Rhein, Derivate (H 1034, 1035; E I 510, 511).  
Rhetinsäure 698.  
Rhizoninsäure 285 (E I 209; vgl. H 429).  
Rhizoninsäure-äthylester 286.  
— methyläther 285.  
— methylester 285.

Rhizinsäure-oxydimethylcarboxyphenylester 286 (H 430).  
 — oxymethylcarboxyphenylester 286.  
 Rhizonsäure 286 (H 430).  
 Rhizonsäureäthylester 286.  
 Rhodan-anthrachinoncarbonsäure 743 (E I 495, 496).  
 — benzoesäure (H 128).  
 — benzoessäuremethylester (H 131).  
 — benzonitril 77.  
 — benzylcyanid 127.  
 — diphenyllessigsäuremethylester 226.  
 — methylbenzonitril (H 219, 233, 241).  
 — phenylacetonitril 127.  
 — phenylbenzoyläthylmalonsäuredimethylester 760.  
 — phenyllessigsäure (E I 82).  
 — phenyllessigsäureäthylester (H 213).  
 — salicylsäure 259.  
 — zimtsäure (E I 128).  
 Rubidiumsalicylat 33.  
 Rübennarzsäure 198.  
 Ruficoccin 777.

## S.

Sabinensäure 18 (H 31).  
 Salacetol 54 (H 83).  
 Salamid (H 87).  
 Salicyl-äthoximchlorid (H 100).  
 — amidoxim (H 98).  
 — amidoximacetat (H 99).  
 — amidoximäthyläther (H 99).  
 — amidoximbenzoat (H 99).  
 — amidoximkohlenensäureäthylester (H 99).  
 — ureidoxim (H 99).  
 Salicyl (Bezeichnung) (H 3).  
 Salicyl-acetamid 57 (H 91; E I 44).  
 — ameisensäure 674 (H 949; E I 458).  
 — aminoacetaldehyd (H 91).  
 — aminoacetaldehyddiäthylacetal (H 91).  
 — aminoessigsäure 57 (H 92; E I 45).  
 — aminoessigsäureäthylester (E I 45).  
 — azimid (H 100).  
 — benzamid (H 91; E I 44).  
 — benzamidin (E I 44).  
 — benzoessäure 702 (E I 470).  
 — brenztraubensäureäthylester (H 1003).  
 — chlorid 55 (E I 43).  
 — cuminamid (H 92).  
 — glycin 57 (H 92; E I 45).  
 — glycinäthylester (E I 45).  
 — glykolsäure und Derivate (H 84; E I 40).  
 — harnstoff 57 (E I 45).  
 — hydrazin 61 (H 100).  
 — hydroxylamin 60 (H 98; E I 47).  
 — isothiocyant (H 92).  
 — oxyhippursäureäthylester (E I 46).  
 — salicylamid (H 96).  
 — salicylsäure 54 (H 84; E I 40).  
 — salicylsäure, Carbonat (E I 42).  
 — salicylsäureäthylester (E I 41).  
 — salicylsäureamid 59.

Salicyl-salicylsäurechlorid 56 (E I 43).  
 — salicylsäuremethylester 54 (H 85; E I 41).  
 — salicylsäurephenylester (H 85).  
 — thiocarbimid (H 92).  
 — thioharnstoff (H 92).  
 — valeriansäure 685.  
 — valeriansäure, Oxim und Semicarbazon 686.  
 Salicylacethydroxamsäure 60.  
 Salicylal- s. a. Salicyliden-.  
 Salicylal-acetessigsäure (H 966).  
 — biscyanessigsäure (H 589).  
 — buttersäure (H 314; E I 140).  
 — cyanessigsäure 361 (H 520; E I 259).  
 Salicylaldehyd-cyanhydrin 270.  
 — oxyphenacetylhydrazon (H 209).  
 — salicylhydrazon 61 (E I 47).  
 Salicylal-hippursäure (H 955).  
 — malonitril (H 520).  
 — oxallessigsäurediäthylester (H 1023).  
 — propionsäure (E I 138).  
 — propionsäure, Derivate 694 (H 310, 311; E I 138).  
 Salicylamid 56 (H 87; E I 43).  
 Salicylamid-carbonsäureäthylester (H 95).  
 — carbonsäureamid (H 95).  
 — essigsäure 43, 59.  
 — essigsäureäthylester 48, 59.  
 Salicylate 32 (H 59; E I 24).  
 Salicylato-diäthylendiaminkobaltsalze 38.  
 — tetramminkobaltsalze 36.  
 Salicyl-boracetat 33.  
 — hydroxamsäure 60 (H 98; E I 47).  
 — hydroxamsäureacetat 60.  
 — hydroxamsäurebenzoat 61.  
 Salicyliden- s. a. Salicylal-.  
 Salicyliden-cyanacetamid 361.  
 — cyanessigsäure 361 (H 520; E I 259).  
 — pinonsäure 694.  
 — pinonsäureäthylester 694.  
 Salicylin (H 82).  
 Salicylo-dibenzoin (H 83).  
 — distearin (H 82).  
 — phosphorigsäurechlorid 56 (H 86).  
 Salicylsäure 25 (H 43; E I 20).  
 Salicylsäure-acetonylester 54 (H 83).  
 — acetonylestercarbonsäurementhylester (H 83).  
 — acetonylestercarbonsäuresantalylester (H 84).  
 — äthoxyäthylester (H 83).  
 — äthoxymethylester (H 83).  
 — äthoxyphenylester (H 81).  
 — äthyläther s. Äthyläthersalicylsäure.  
 Salicylsäureäthylester 47 (H 73; E I 34).  
 Salicylsäureäthylester, Äthylmolybdänsäurederivat (H 74).  
 Salicylsäureäthylester-buttersäureäthylester (H 75).  
 — carbonsäureäthylester (H 75).  
 — carbonsäurechlorid (E I 35).  
 — carbonsäurediäthylaminoäthylester (E I 35).  
 — carbonsäuremethylester (H 75).

Salicylsäureäthylester-essigsäureäthylester (H 75; E I 35).  
 — essigsäureamid 48.  
 — isobuttersäureäthylester (H 75).  
 — isovaleriansäureäthylester (H 75).  
 — propionsäureäthylester (H 75; E I 35).  
 Salicylsäure-allylester (E I 36).  
 — amid 56 (H 87; E I 43).  
 — amidoxim (H 98).  
 — amidoximacetat (H 99).  
 — amidoximäthyläther (H 99).  
 — amidoximbenzoat (H 99).  
 — amidoximcarbonsäureäthylester (H 99).  
 — amyphenylester (H 80).  
 — azid (H 100).  
 — benzalhydrazid (H 100).  
 — benzylester 51 (H 80; E I 38).  
 — benzylphenylester (H 81).  
 — bornylester 50 (H 76).  
 — bromamylester (H 76).  
 — bromphenacylester 54.  
 — bromphenylester (H 78).  
 — buttersäure (H 69).  
 — butylester 49.  
 — butylphenylester (H 80).  
 — carbonsäureäthylester (H 69; E I 30).  
 — carbonsäurementhylester (E I 30).  
 — carbonsäuremethylester (H 68).  
 — carbonsäurethymylester (E I 30).  
 — chloräthylester 48.  
 — chlorid 55 (E I 43).  
 — chloridcarbonsäureäthylester (E I 43).  
 — chloridcarbonsäuremethylester (H 86).  
 — chloridoximäthyläther (H 100).  
 — chlorjodisopropylester 49.  
 — chlormethylphenylester (E I 38).  
 — chlorphenylester (H 78).  
 — diäthylaminoäthylester (H 85).  
 — dibromphenylester (H 78).  
 — dichlorisopropylester 49 (H 76).  
 — dichlorphenylester (H 78).  
 — dichlorpropylester 49 (H 76).  
 — dijodisopropylester 49.  
 — dimethylphenylester (H 80).  
 — dinitrobenzylester 52.  
 — dioxyphenylester (H 83).  
 — essigsäure (H 69; E I 31).  
 — essigsäureamid 43.  
 — essigsäuredichlorid 55.  
 — fenohylester (E I 37).  
 — hydrazid 61 (H 100).  
 — isoamylester 49 (H 76; E I 36).  
 — isobornylester (H 76).  
 — isobuttersäure (H 69).  
 — isobutylester (H 76).  
 — isovaleriansäure (H 69).  
 — jodäthylester 48.  
 — jodphenylester (H 78).  
 — zänthylester 50 (H 76).  
 — methoxyäthylester (H 83).  
 — methoxyallylphenylester (H 82).  
 — methoxyformylphenylester (H 84).  
 — methoxymethylester 54 (H 83).  
 — methoxymethylestercarbonsäurementhyl-  
 ester (H 83).

Salicylsäure-methoxyphenylester (H 81, 82).  
 — methoxyphenylestercarbonsäureboranyl-  
 ester (H 81).  
 — methyläther 39 (H 64; E I 27); s. a. Methyl-  
 äthersalicylsäure.  
 — methylester 44 (H 70; E I 31).  
 — methylester, Carbonat (H 73).  
 Salicylsäuremethylestercarbonsäure-äthyl-  
 ester (H 73).  
 — amid (E I 33).  
 — bischlormethylamid (E I 34).  
 — chlorid (E I 33).  
 — diäthylamid (E I 34).  
 — diäthylaminoäthylester (E I 33).  
 — menthylester (H 73).  
 — methylester (H 73).  
 — ureid (E I 34).  
 Salicylsäure-naphthylester 52, 53 (H 80;  
 E I 38).  
 — nitril 60 (H 96; E I 46).  
 — nitril, Carbonat (H 98).  
 — nitrilcarbonsäureäthylester (H 97).  
 — nitrobenzylester 52 (E I 38).  
 — nitrophenoxyäthylester (H 81).  
 — nitrophenylester (H 78).  
 — octylester 49.  
 — oxyäthylamid 56.  
 — oxyäthylester 53 (H 81; E I 38).  
 — oxyphenanthrylester 53 (E I 39).  
 — oxyphenylester (H 82; E I 39).  
 — phenacylester (E I 39).  
 — phenylester 50 (H 76; E I 37).  
 — phenylestercarbonsäurechlorid (H 79).  
 — phenylestercarbonsäurementhylester  
 (H 79).  
 — phenylestercarbonsäurethymylester  
 (H 79).  
 — propenylphenylester 52.  
 — propionsäure (H 69; E I 31).  
 — propylester (H 75).  
 — salicylaldehydhydrazid 61 (E I 47).  
 — salicylidenhydrazid 61 (E I 47).  
 — santalylester 52 (H 80).  
 — tetralylester 52.  
 — thymylester 52 (H 80).  
 — tolylester (H 80).  
 — tribrombutylester (E I 36).  
 — tribromphenylester (H 78).  
 — trichlorbutylester (E I 36).  
 — trichlorisopropylester (E I 35).  
 — trichlorphenylester (H 78).  
 — trijodphenylester (H 78).  
 — ureid 57 (E I 45).  
 — ureidoxim (H 99).  
 Salicylurkohlsäure (H 95).  
 Salicylursäure 57 (H 92; E I 45).  
 Salicylursäure-äthylester (E I 45).  
 — carbonsäure (H 95).  
 Saligenincarbonsäure (H 490).  
 Salimenthöl 50 (H 76).  
 Salitannol (H 479).  
 Salol 50 (H 76; E I 37).  
 Salolphosphorsäure (H 79).  
 Salolphosphorsäure-diäthylester (H 79).  
 — dichlorid (H 80).

- Salolphosphorsäure-diphenylester (H 79).  
— hydrat (H 79).  
— tetrachlorid (H 80).  
Salyrgan 59.  
Salysal 54 (H 84; E I 40).  
Sambunigrin vgl. 114.  
Sambunigrinsäure vgl. 114.  
Sanoform 66.  
Santolsäure (H 856).  
Santonansäure (E I 458).  
Santonid (H 806).  
Santonigsäure (santonige Säure) 194 (H 317, 319, 321).  
Santonigsäure-äthylester 194 (H 319, 320, 321).  
— methylester (H 319, 320, 321).  
Santoninsäure 687 (H 962; E I 467; s. a. E I 19, 901).  
Santoninsäure, Umwandlungsprodukte (H 963, 964).  
Santoninsäure-methylesteroxim (E I 468).  
— oxim (E I 468).  
Santononsäure (H 573; s. a. H 16, 1039; 19, 184 Anm.).  
Santonsäure 565 (H 804; E I 393; s. a. H 16, 519 Anm.).  
Santonsäure, Derivate (H 809, 810, 811).  
Sapindussapogenin 305.  
Schellendioldisäure 391.  
Schellolsäure 391, 391 Anm.  
Schellolsäure-dihydrazid 391.  
— dimethylester 391.  
Schwefelsäure-äthylesteraminiformylphenylester (H 96).  
— carboxybenzylester 120.  
— carboxyphenylester 81, 94 (H 69, 138, 158).  
— chlormethylcarboxyphenylester (E I 102).  
— diortho-carboxyphenylester (H 483).  
Schlareolsäure 248.  
Sedanolsäure (H 36).  
Sedanonsäure 446 (H 648).  
Sedanonsäureoxim (H 649).  
Sekikasäure 351.  
Selencyanbenzoesäure (E I 81).  
Selenosalicylsäure-essigsäure (E I 61).  
— methylesteressigsäuremethylester (E I 62).  
Selinen, Dioxocarbonsäure  $C_{11}H_{10}O_4$  aus — (E I 389).  
Shikimisäure 326 (H 458).  
Shikimisäuredibromid (H 457).  
Siarsinolsäure 304.  
Siarsinolsäure-äthylester 305.  
— essigsäure 304.  
— methylester 305.  
Silberosalicylat 33 (H 60; E I 25).  
Sinapin und seine Salze 354 (H 509).  
Sinapinsäure 354, 722 Anm. (H 608; E I 257).  
Sinapinsäure-äthylester (H 509).  
— dimethylaminöthylester 354.  
Solbrol 95.  
Solvosal-kalium (H 79).  
— lithium (H 79).  
Speraccol 373 (H 414; E I 302).  
Sphärophorin 290.  
Spirosal 53 (H 81; E I 86).  
Squamatsäure 388.  
Stearoyl-oxybenzoesäureäthylester (H 75).  
— salicylsäure 43.  
— salicylsäureäthylester (H 75).  
Stilbenhydratcarbonsäure 227 (H 347).  
Strontiumsalicylat 33 (H 60; E I 25).  
Styryl-benzoylbuttersäure (H 781).  
— benzoylcyanpropionsäureäthylester (H 889).  
— benzoylisobornsteinsäureäthylesternitril (H 889).  
— cyclohexandioncarbonsäureäthylester (H 829).  
— cyclopentandioldicarbonsäuredimethylester 639.  
— cyclopentandiondicarbonsäuredimethylester 639.  
— diacetylglutarsäurediäthylester (H 908).  
— dihydroresorcylsäureäthylester (H 829).  
— glykolsäure (H 308, 1124; E I 135).  
— glyoxylsäure 498 (H 725; E I 343).  
— malonaldehydsäureäthylester 503.  
— oxallessigsäurediäthylester 612.  
— phenacylcyanessigsäureäthylester (H 889).  
— phenacylisobornsteinsäure (H 890).  
— phenacylmalonsäureäthylesternitril (H 889).  
— phenacylpropionsäure (H 781).  
— thioacetylameisensäure (H 731).  
Suberol-carbonsäure (H 7).  
— essigsäureäthylester (H 13).  
— essigsäuremethylester (H 13).  
Suberonyanhydrin 4 (H 8).  
Succinyl-bisbenzylecanid (H 918; E I 443).  
— dikresotinsäure (H 222, 228, 234).  
— disalicylsäure 43 (H 68; E I 30).  
— disalicylsäuredimethylester (H 73).  
Succinylobornsteinsäure (H 893).  
Succinylobornsteinsäure-äthylester (H 894).  
— diäthylester 632 (H 894; E I 434).  
— diäthylesterbisacetimid (H 897).  
— diäthylesterbisäthylimid (E I 436).  
— diäthylesterbisbenzimid (H 897).  
— diäthylesterbismethylimid 632 (E I 436).  
— diäthylesterbisthiosemicarbazon (H 897).  
— diäthylesterdichlorid (E I 435).  
— diäthylesterdiimid (H 897; E I 436).  
— diäthylestertetrabromid (E I 435).  
— diallylester (E I 436).  
— diallylesterdiimid (E I 436).  
— diisobutylester (E I 436).  
— diisobutylesterdiimid (E I 436).  
— dimethylester (H 894; E I 434).  
— dimethylesterdiimid (E I 434).  
— dipropylester (E I 436).  
— dipropylesterdiimid (E I 436).  
— isobutylester (E I 436).  
— propylester (E I 436).  
Succinylopropionsäureäthylester (H 793).  
Sulfhydril- s. Mercapto-.  
Sulfidlaugen-oxysäure 413.  
— oxysäureamid 414.  
Sulfobenzid- s. Diphenylsulfon-.  
Sumaresinolsäure 309.  
Sumaresinolsäure-äthylester 304.  
— methylester 303.

Syringasäure 340 (H 480; E I 240).  
Syringasäure-äthylester (E I 243).  
— isomylester (E I 244).  
— methylester 343 (H 484; E I 242).  
Syringoyl-ameisensäure (E I 501).  
— essigsäureäthylester 746.  
— essigsäureäthylester, Benzoylderivat 747  
Z. 2 v. o.  
— oxybenzoesäure (E I 246).  
Swertiasäure 198.

T.

Tanacetketocarbonsäure 432 (H 624; E I 298).  
Tanacetogenaldehydcarbonsäure vgl. 427.  
Tanacetogendicarbonsäurehalbaldehyd 427.  
Tanacetophoroncarbonsäuremethylester 436  
(E I 302).  
Tannase 342 Anm.  
Taragenin 198.  
Taraligenin 198.  
Tartrophthalsäure (H 539).  
Tellurosalicylsäure 79.  
Terephthalalbicyanacetophenon (E I 446).  
Terephthalaldehydsäure 465 (H 671;  
E I 317).  
Terephthalaldehydsäure-äthylester (H 672;  
E I 318).  
— azin (E I 318).  
— chlorid (E I 318).  
— methylester (E I 318).  
— methylesterdiacetat (E I 318).  
— methylesterdimethylacetal (E I 318).  
— nitril 465 (H 672; E I 318).  
— oxim (H 672).  
Terephthalonsäure (Bezifferung) 606.  
Terephthalsäurebis-carbäthoxyphenylester 48.  
— carboxyphenylester 43.  
Terephthalyl-bisacetessigsäurediäthylester 663  
(H 935).  
— biscyanessigester (H 941).  
— bismalonsäureäthylesternitril (H 941).  
— cyanid (E I 440).  
— diessigsäurediäthylester 637 (H 904).  
— dimalonsäuretetraäthylester (H 941).  
— disalicylsäure 43.  
— disalicylsäurediäthylester 48.  
— disalicylsäurediphenylester 51.  
Tetraacetoxy-benzoesäure (E I 274).  
— methylacetylanthrachinoncarbonsäure  
(E I 525).  
— terephthalsäurediäthylester (H 585).  
Tetraacetyl-bromgallamid (H 490).  
— carminsäure 779.  
— chinasäure 378 (H 537).  
— chinasäureäthylester (H 538).  
— chinasäureazid 379.  
— chinasäurechlorid 379.  
— chinasäuremethylester 379.  
— chinasäurephenylester (H 538).  
— coccinin (E I 508).  
— dibromgallamid (H 491).  
— gallamid (H 488).  
— galloflavin (H 478; E I 239).

Tetraanisylbernsteinsäuredinitril 416.  
Tetrabenzoyl-chinasäure (H 537).  
— oxybenzoesäure (E I 274).  
Tetrabenzyl-acetondicarbonsäure (H 892).  
— pentasulfidtetra-carbonsäuretetraamid  
(H 213).  
Tetra-brom-acetoxybenzylcyanid (H 192).  
— acetoxytoluylsäure (H 217).  
— äthoxyfuchsoncarbonsäureäthylester  
(H 983).  
— benzophenoncarbonsäure (E I 359).  
— benzoylbenzoesäure (E I 359).  
— brasilinsäure (H 1043).  
— brombenzoylbenzoesäure (E I 359).  
— chinollessigsäurenitril (H 948).  
— dibrombenzoylbenzoesäure (E I 359).  
— dichlorbenzoylbenzoesäure (E I 359).  
— diorsellinsäure (H 418).  
Tetra-brom-dioxy-oxomethylhydrindencarbon-  
säure (H 1004).  
— triphenylcarbinolcarbonsäure 375.  
— triphenylmethancarbonsäure (H 455).  
— triphenylmethancarbonsäure, Derivate  
(H 456).  
Tetrabrom-evernsäure (H 418).  
— hydrocumarsäure (H 247).  
— isophenolphthaleinsäure 375.  
— lecanorsäure (H 418).  
— methoxyhydrozimtsäure 147.  
— methoxyphenylvaleriansäure 168.  
— methylbenzophenoncarbonsäure 526.  
— methylbenzophenoncarbonsäuremethylester  
526.  
— nitromethoxycyandibenzyl (E I 155).  
— oxophenylcaprylsäure (H 722).  
— oxophenylpentancarbonsäure (E I 339).  
Tetrabromoxy-benzylacetessigsäureäthylester  
(H 960).  
— benzylcyanid (H 192).  
— dioxyhydrindencarbonsäure (E I 490).  
— fuchsoncarbonsäureäthylester 716  
(H 983).  
— oxocyclohexadienyllessigsäurenitril  
(H 948).  
— phenylacetylpropionsäureäthylester  
(H 960).  
— phenyllessigsäure (H 192).  
— phenyllessigsäure, Derivate (H 192).  
— toluylsäure (H 216).  
Tetrabromphenol-phthaleinäthyläther, chino-  
ider 716 (H 983).  
— phthaleinäthylätheroxim 716.  
— phthaleindiäthyläther, chinoider (H 983).  
— phthalin (H 455).  
— phthalin, Derivate (H 456).  
Tetrabrom-toluylbenzoesäure 526.  
— toluylbenzoesäuremethylester 526.  
— trioxymethyltriphenylacetnitril (H 534).  
— trioxytriphenylmethancarbonsäure 375.  
Tetrachlor-acetoxybenzophenoncarbonsäure  
703.  
— acetoxybenzylcyanid (H 192).  
— acetoxyhydrindencarbonsäureäthylester  
(H 313).  
— anthrachinoncarbonsäure 585.



- Tetrachlor-benzildicarbonssäure (H 912).  
 — benzophenoncarbonssäure (H 750; E I 358).  
 — benzophenondicarbonssäure 618.  
 — benzoylbenzoesäure (H 750).  
 — benzoylbenzoesäureäthylester (H 751).  
 — benzoylbenzoesäuremethylester (H 750).  
 — bromoxynaphthoylbenzoesäure (H 980).  
 — carboxymethylthiosalicylsäure (E I 59).  
 — chinollessigsäurenitril (H 947).  
 — chlorbzoylbenzoesäure (E I 358).  
 — cyanphenol (H 144).  
 — cyclopentanoldioncarbonssäure, Trihydrat (H 986).  
 — cyclopentantrioncarbonssäure (H 1012).  
 — cyclopentenolcarbonssäureamid (H 946).  
 — desoxybenzoincarbonssäure (H 757).  
 — dibromdioxybenzophenoncarbonssäure (E I 493).  
 — dibromdioxybenzoylbenzoesäure (E I 493).  
 Tetrachlordichlor-acetylbenzoesäure (H 693).  
 — benzoylbenzoesäure (E I 358).  
 — benzoylbenzoesäurechlorid (E I 358).  
 Tetrachlor-dioxybenzophenoncarbonssäure (E I 493).  
 — dioxybenzoylbenzoesäure (E I 493).  
 — dioxydimethyltriphenylcarbinolcarbonssäure, Lacton vgl. 376.  
 — diphenyldisulfidcarbonssäure 77.  
 — diphthalylsäure (H 912).  
 — methoxybenzophenoncarbonssäure (E I 471).  
 — methoxybenzoylbenzoesäure (E I 471).  
 — methylbenzophenoncarbonssäure 526.  
 — methylbenzophenoncarbonssäuremethyl-ester 526.  
 — naphthoylbenzoesäure (H 783).  
 — naphthoylbenzoesäurechlorid (H 784).  
 — nitrobenzophenoncarbonssäure (E I 359).  
 — nitrobenzoylbenzoesäure (E I 359).  
 Tetrachloroxy-benzoesäure (H 144).  
 — benzoesäure, Derivate (H 144).  
 — benzophenoncarbonssäure 702 (E I 470).  
 — benzoylbenzoesäure 702 (E I 470).  
 — benzyloxyanid (H 192).  
 — hydrindencarbonssäureäthylester (H 313).  
 — hydrindencarbonssäureamid (H 313).  
 — hydrindencarbonssäuremethylester (H 313).  
 — methylbenzophenoncarbonssäure 706 (E I 472, 473).  
 — methylbenzoylbenzoesäure 706 (E I 472, 473).  
 — naphthoylbenzoesäure (H 980; E I 479).  
 — oxobutanidcarbonssäure, Dihydrat (H 986).  
 — oxocyclohexadienylelessigsäurenitril (H 947).  
 — phenylelessigsäure (H 191).  
 Tetrachlor-phenacetylbenzoesäure (H 757).  
 — salicylid (H 101).  
 — thiosalicylsäureessigsäure (E I 59).  
 — toluylbenzoesäure 526.  
 — toluylbenzoesäuremethylester 526.  
 — trichloracetylbenzoesäure (H 693).  
 — trichlorbenzoylbenzoesäure (E I 358).  
 Tetrachlorsalicylid (H 106).  
 Tetragalloylerythrit (E I 245).  
 Tetrahomosalicylid 131, 134 (H 222, 228).  
 Tetrahydro-anacardsäure 173 (vgl. H 41; E I 19).  
 — anacardsäureacetat 173 (vgl. H 42).  
 — anacardsäurenitrobenzoat 173.  
 — anemoninsäure 379.  
 — anemonsäure 596.  
 — anemonsäuresemicarbazon 596.  
 — anthranilsäureäthylester (H 602).  
 — artemisinsäure 717.  
 — benzophenoncarbonssäure 511.  
 — benzoylvaleriansäure (E I 309).  
 — brezdesoxybiliansäure vgl. 292.  
 Tetrahydrochinon-carbonsäureäthylester (H 793).  
 — tetracarbonssäuretetraäthylester (H 939).  
 — tetracarbonssäuretetramethylester (H 939).  
 Tetrahydro-cornicularsäure 229 (H 352).  
 — dicampherylsäure (H 563).  
 — dioxyterephthalsäure (H 556).  
 — isolauronsäure (H 14).  
 — kawasäure 193.  
 — naphthosalicylsäureester 52.  
 Tetrahydronaphthoyl-benzoesäure 542.  
 — benzoesäuremethylester 543.  
 — isobernsteinsäure 613.  
 — propionsäure 508.  
 Tetrahydroxantoninsäure (E I 458).  
 Tetraiod-benzophenoncarbonssäure 520 (E I 359).  
 — benzoylbenzoesäure 520 (E I 359).  
 — dioxytriphenylcarbinolcarbonssäure (H 533; E I 267).  
 Tetraiodmethoxydiphenyläther-carbonsäure 105.  
 — carbonssäureäthylester 105.  
 — carbonssäuremethylester 105.  
 Tetraiod-methylbenzophenoncarbonssäure 526.  
 — methylbenzophenoncarbonssäuremethyl-ester 527.  
 — oxydiphenyläthercarbonssäure 105.  
 — oxyfuchsoncarbonssäure vgl. 716.  
 — phenolphthalein vgl. 716.  
 — phenolphthaleinsäure (H 533; E I 267).  
 — toluylbenzoesäure 526.  
 — toluylbenzoesäuremethylester 527.  
 — trioxytriphenylmethancarbonssäure (H 533; E I 267).  
 Tetraketohydrindacendicarbonssäurediäthylester (H 935).  
 Tetrakis-chloracetylgalloflavin (H 479).  
 — dimethoxytriphenylmethyleisencyanid 322.  
 — methoxyphenylbernsteinsäuredinitril 416.  
 — methoxyphenyldicyanäthan 416.  
 — triacetylgalloylerythrit (E I 245).  
 — trimethoxytriphenylmethyleisencyanid 374.  
 Tetrakresotid 131, 134 (H 222, 228).  
 Tetralacylmalonsäure 613.  
 Tetralol-carbonsäure 191, 192.  
 — carbonssäureäthylester 192.  
 — carbonssäureazid 192.  
 — carbonssäurehydrazid 192.  
 — carbonssäureisopropylidenhydrazid 192.  
 — carbonssäuremethylester 192.  
 — carbonssäurenitril 191.

- Tetralol-essigsäure 193.  
 — essigsäureäthylester 193.  
 — essigsäurehydrazid 193.  
 Tetralon-carbonsäure 504 (E I 347).  
 — carbonsäureäthylester 504, 505.  
 — carbonsäuresemicarbazon 505 (E I 347).  
 — cyanhydrin 191.  
 — dicarbonsäure 613.  
 — dicarbonsäuresemicarbazon 613.  
 — essigsäure 507.  
 — essigsäuresemicarbazon 507.  
 — oxalsäureäthylester 576.  
 — oxalylsäureäthylester 576.  
 — propionsäure 507.  
 — propionsäureoxim 507.  
 — propionsäuresemicarbazon 507.  
 Tetralalicylsäure 191, 192.  
 Tetramethoxy-äthylphenanthrencarbonsäure 400.  
 — benzildicarbonsäure (H 1053).  
 — benzilsäure 412 (E I 287).  
 — benzoessäure 380 (H 541; E I 274).  
 — benzoessäuremethylester (E I 274).  
 — benzoldicarbonsäurediäthylester 414.  
 — benzophenoncarbonsäure 766 (H 1043).  
 — benzoylchlorid (E I 274).  
 — carboxymethoxybenzophenoncarbonsäure (H 1048).  
 — diformyldibenzamid (H 994).  
 — diphenylcarhinoltricarbonsäure (H 595).  
 — diphenyldicarbonsäure (H 587).  
 — diphenylmethancarbonsäure 395.  
 — diphthalylsäure (H 1053).  
 — isophthalsäurediäthylester 414.  
 — methylzimtsäure (H 559).  
 — methylzimtsäuremethylester (H 559).  
 — phenanthrencarbonsäure 399, 400 (E I 282).  
 — phenanthrencarbonsäuremethylester (E I 282).  
 — phenylcrotonsäure (H 559).  
 — phenylcrotonsäuremethylester (H 559).  
 — zimtsäure 386.  
 Tetramethyl-anhydrocarminsäure 778.  
 — benzophenoncarbonsäure (H 772).  
 — benzoylameisensäure (H 720).  
 — benzoylbenzoessäure (H 772).  
 — benzoylpropionsäure (H 723).  
 — bicycloheptanoncarbonsäure (H 650).  
 — bicycloheptanoncarbonsäuremethylester (H 650; E I 310).  
 — bicyclopentanoloncarbonsäurenitril 673.  
 — hiscarboxybenzoyldiphenyl (E I 446).  
 — chinassäureamid 379.  
 — chinassäuremethylester 379.  
 — cyanbicyclopentanolon 673.  
 — cyanocyclopentenolon 673.  
 — cyclopentanoncarbonsäure (H 622).  
 — cyclopentanoncarbonsäureoxim (H 622).  
 — cyclopentanoncarbonsäuresemicarbazon (H 622).  
 — cyclopentanoxalylsäurenitril (H 628).  
 — cyclopentylglyoxylsäurenitril (H 628).  
 Tetramethylenbicyclo-pentanoloncarbonsäure 674.  
 — pentanoncarbonsäuremethylester 674.  
 — pentanoncarbonsäure 449.  
 — pentanoncarbonsäure 602.  
 — pentanoncarbonsäureäthylester 602.  
 — pentanontricarbonsäureäthylester 657.  
 — pentanontricarbonsäurediäthylester 657.  
 — pentanontricarbonsäuretriäthylester 657.  
 Tetramethylen-cyclohexandioncarbonsäure-äthylester 562.  
 — cyclopentandiondicarbonsäuredimethylester 635.  
 — cyclopentanoncarbonsäure 439.  
 — cyclopentanoncarbonsäureoxim 439.  
 — cyclopentanoncarbonsäuresemicarbazon 439.  
 — cyclopentanoloncarbonsäure 674.  
 — cyclopentanoloncarbonsäuremethylester 674.  
 Tetramethylencyclopentenon-carbonsäure 449.  
 — carbonsäuresemicarbazon 449.  
 — dicarbonsäure 602.  
 — tricarbonsäureäthylester 657.  
 — tricarbonsäurediäthylester 657.  
 — tricarbonsäuretriäthylester 657.  
 Tetramethylencyclopropanoldicarbonsäure 330.  
 Tetramethyl-mandelsäure (H 286).  
 — phenylacetessigsäure (E I 342).  
 — phenylglykolsäure (H 286).  
 — phenylglyoxylsäure (H 720).  
 Tetranitro-dicyanidiphenylsulfid (H 134).  
 — dioxyanthrachinoncarbonsäure (E I 511).  
 — dioxytriphenylmethancarbonsäure 323.  
 — phenolphthalin 323.  
 — rhein (E I 511).  
 Tetraoxo-dihydrindiydiessigsäurediäthylester 664.  
 — hydrindandiondicarbonsäurediäthylester (H 935).  
 — tetramethylcyclohexylessigsäure 636.  
 Tetraoxy-ahietinsäure 380.  
 — aurindicarbonsäure (H 1053).  
 — aurintricarbonsäure (H 1055).  
 — benzoessäure (E I 274).  
 — henzoid (H 154; E I 69).  
 — benzolcarbonsäure (E I 274).  
 — benzoldicarbonsäurediäthylester 414 (H 585; E I 288).  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 516).  
 — carboxyphenylfluoren (H 574).  
 — dibenzoyldicarbonsäure (H 588).  
 — dimethyldiphenylessigsäure (H 565).  
 — dimethyldiphenylmethancarbonsäure (H 565).  
 Tetraoxydiphenyl-dicarbonsäure (H 587).  
 — essigsäure (H 565).  
 — methancarbonsäure (H 565).  
 — methandicarbonsäure (H 588).  
 Tetraoxy-fluorenylbenzoessäure (H 574).  
 — fuchsondicarbonsäure (H 1050).  
 — fuchsontricarbonsäure (H 1054).  
 — isophthalsäurediäthylester 414 (E I 228).

- Tetraoxy-methylacetylanthraquinoncarbon-**  
**säure (E I 524).**  
 — oxodiphenylmethanocarbonsäure (E I 516).  
 — phenylessigsäurenitril 381.  
 — terephthalsäurediäthylester (H 585).  
 — tetrahydroabietinsäure 380.  
 — tetramethyloktahydrodinaphthyl-  
 dipropionsäure 415.  
**Tetrasalicylid 39 (H 62; E I 27).**  
**Tetrasalicylsäuremethylester (E I 42).**  
**Tetroylbenzoesäure 542.**  
**Tetroylpropionsäure 508.**  
**Thamnolinsäure 273.**  
**Thamnolsäure 748.**  
**Thio-anisamid 109 (H 187).**  
 — anissäure 109, 110 (E I 80).  
 — anissäureäthylester 109.  
 — anissäureamid 109 (H 187).  
 — anissäuredimethylthiocarbaminsäure-  
 anhydrid (H 186).  
 — anissäuremethylester 109.  
 — anissäurenitril 109 (E I 81).  
 — aspirin (E I 56).  
 — benzilsäure 225 (E I 154).  
 — benzoylessigsäure (E I 324).  
**Thiobisacetyl-benzocetodinitril 735.**  
**methoxybenzocetodinitril 753.**  
**toluacetodinitril 735.**  
**Thiocarbonylbenzoylessigsäureäthylester**  
**(H 823).**  
**Thioform 74.**  
**Thiohydrocumarin (E I 105).**  
**Thion-chlorphenylpropionsäure 478.**  
 — isopropylhydrozimtsäure 494.  
 — methylhydrozimtsäure 488.  
 — phenylbutanocarbonsäuremethylester 490.  
 — phenylpropionsäure 478 (H 685; E I 326).  
 — tolylpropionsäure 488.  
**Thionylhederagenin-amid 309.**  
 — chlorid 309.  
 — methylester 309.  
 — methylester 308.  
**Thioopiansäure (H 998).**  
**Thiooxymethoxyphenylbrenztraubensäure**  
**(E I 487).**  
**Thiosalicylsäure 70 (H 125; E I 53).**  
**Thiosalicylsäure-äthylesteressigsäure (H 132).**  
 — amid 75.  
 — buttersäure (E I 57).  
 — essigsäure 73 (H 129; E I 56).  
 — essigsäuremethylester (E I 57).  
 — methylester (H 130; E I 58).  
 — methylesteressigsäure (H 131; E I 58).  
 — methylesteressigsäuremethylester (H 131;  
 E I 58).  
 — nitrilessigsäure (H 132).  
 — nitrilessigsäuremethylester (H 133).  
 — phenylester (H 132).  
 — propionsäure (E I 57).  
**Thiosalol (H 132).**  
**Thujaketonsäure 432 (H 624; E I 298).**  
**Thujaketonsäure-methylester (E I 298).**  
 — oxim (H 625; E I 298).  
 — semicarbason 432 (H 625; E I 298).  
**Thujolelessigsäure 23 (H 37).**
- Thujolelessigsäureäthylester 23 (vgl. H 37).**  
**Thujonoxalsäureäthylester (H 796).**  
**Thymolphthalein vgl. 376.**  
**Thymoocyminsäure (H 272).**  
**Thymotinsäure 170, 171 (H 280, 281).**  
**Thymotinsäure-acetonylester 170 (E I 120).**  
 — äthylester (H 281).  
 — amid 170.  
 — methylester (H 281).  
**Thymoxy-methylsalicylsäure (H 421).**  
 — zimtsäure (H 301, 304).  
 — zimtsäureäthylester (H 302).  
 — zimtsäurenitril (H 303).  
**Thymyläthernitrosalicylsäure (E I 52).**  
**Titandikresotinat 138 (E I 100).**  
**Titansalicylate 34 (H 60, 61; E I 26).**  
**Tolacetylbenzoesäure (H 765, 766;**  
**E I 363).**  
**Tolacyl-benzoesäure (H 766; E I 363).**  
 — glykolsäureureid (H 961).  
 — isohydantoinensäure (H 961).  
 — tartronsäureureid (H 1022).  
 — tartronursäure (H 1022).  
**Tolanisbenzhydroxylamin (H 170).**  
**Tolanishydroxamsäure (H 170).**  
**Tolbenzanishydroxylamin (H 162).**  
**Tolhydroxamsäureanisat (H 170).**  
**Tolilsäure 229 (H 352).**  
**Tolilsäure, polymeres Anhydrid 229.**  
**Tolilsäurediäthylamid 229.**  
**Toluacetodinitril 487 (H 704; E I 334).**  
**Toluacetodinitril-oxalylsäure 637.**  
 — oxalylsäureäthylester 637.  
 — oxalylsäureamid 637.  
**Tolubenzyl- s. a. Methylbenzyl-.**  
**Tolubenzyl-acetessigsäureäthylester (H 718).**  
 — glykolsäure (H 270).  
 — glyoxylsäure (E I 335).  
 — glyoxylsäureoxim (H 703).  
**Toluhydrochinoncarbonsäure (H 419, 421;**  
**E I 204).**  
**Tolupropiodinitril (H 713).**  
**Toluyyl-acetonitril (H 703).**  
 — acrylsäure 504 (H 734).  
 — acrylsäuremethylester 504.  
 — aldehydbismethylcyanbenzylacetal (H 263).  
 — a-meisensäure 479, 480 (H 694, 695; E I 330).  
 — a-meisensäureäthylester 480 (H 695;  
 E I 330).  
 — a-meisensäuremethylester 480.  
 — aminoglyoxim 568, 569.  
 — anishydroximsäurebenzoat (H 174).  
 — benzhydroximsäureanisat (H 170).  
 — benzoesäure 524, 525, 527, 528 (H 759, 761;  
 E I 361).  
 — benzoesäureäthylester (H 759).  
 — benzoesäureamid (H 760, 761).  
 — benzoesäurechlorid (H 759, 761).  
 — benzoesäuremethylester 524, 527 (H 759,  
 761).  
 — benzophenoncarbonsäure 591.  
 — buttersäure 493.  
 — buttersäureäthylester 493.  
 — buttersäureoxim 493.  
 — caprylsäure (E I 343).

- Toluy-carboxybenzoylbenzoesäure 648 (H 922).
- crotonsäure 506.
  - cyanessigsäureäthylester (H 868).
  - cyanid (H 695; E I 330).
  - essigsäure (H 703; E I 334).
  - essigsäureäthylester 487 (H 703).
  - formhydroxamsäure 490.
  - formhydroxamsäureoxim 480, 481.
  - formhydroximsäurechlorid 481.
  - hydrozimsäureäthylester 533.
- Toluyiden-brenztraubensäure 504.
- brenztraubensäureisoamylimid 504.
- Toluy-isobuttersäure 493.
- isobuttersäureäthylester 494 (H 718).
  - isobuttersäureoxim 494.
  - malonsäureäthylesternitril (H 868).
  - naphthalincarbonsäure 547.
  - naphthoesäure 547.
  - propionsäure (H 712; E I 338).
  - propionsäureäthylester 491 (E I 338).
  - propionsäureamid (H 712).
  - propionsäuremethylester (H 712).
- Toluyssäurebenzoylacrylsäureanhydrid 501, 502.
- Toluyvaleriansäure (E I 341).
- Toluyacetyl-acrylsäureäthylester (H 736).
- glykolsäuremethylester (H 961).
  - propionsäureäthylester (H 718).
- Tolyläther-dibromphenylmilchsäuremethylester (H 684).
- dinitrosalicylsäure (E I 53).
  - dinitrosalicylsäureäthylester (E I 53).
  - kresotinsäure (H 222, 228).
  - nitrosalicylsäure (E I 51).
  - salicylsäure (H 66).
- Tolyl-aminoglyoxim 482.
- aminoglyoximdiacetat 482.
  - bisoxycarboxynaphthylmethan, Dimethylester (E I 283).
  - brenztraubensäure (E I 335).
  - brenztraubensäureoxim (H 703).
  - carboxyanthrachinonylsulfid (E I 496).
  - chlorglyoxim 481.
  - chlorglyoximdiacetat 482.
  - cyananthrachinonylsulfid (E I 495).
  - cyanbenzylsulfon (E I 104).
  - dicarboxyäthylindandion 646.
  - dioxohydrindyläthan: icarbonsäure 646.
  - dioxohydrindylpropionsäure 590.
  - glykolsäure 161 (H 263; E I 115).
  - glykolsäurenitril 161 (E I 116).
- Tolylglyoxylsäure 479, 480 (H 694, 695; E I 330).
- Tolylglyoxylsäure-äthylester 480 (H 695; E I 330).
- amid (H 695).
  - methylester 480.
  - nitril (H 695; E I 330).
  - nitriloxim 480.
- Tolylhydracrylsäure (H 270).
- Tolylidenindandionmalonsäure 646.
- Tolylindandionyl-isobernsteinsäure 646.
- isobernsteinsäureäthylester 646.
  - propionsäure 590.
- Tolylmercapto-anthrachinoncarbonsäure (E I 496).
- benzoessäure (H 128; E I 55).
  - cyananthrachinon (E I 495).
  - diphenyllessigsäure 226.
  - hydrozimsäure 152.
  - phenylpropionsäure 152.
  - zimsäure (E I 133).
  - zimsäureäthylester (E I 134).
- Tolylmethazonsäure 480.
- Tolylmilchsäure (H 270).
- Tolyloxy- s. a. Kresoxy-.
- Tolyloxy-äthylbenzoylessigsäureäthylester 684.
- benzoessäure 40 (H 66).
  - benzoylbuttersäureäthylester 684.
  - carboxynaphthylcarbinol, Methylester (E I 226).
  - glyoxim 480, 481.
  - glyoximtriacetat 481.
  - homocampfolensäure (E I 142).
  - methylbenzophenoncarbonsäure 706.
- Tolylsalicylsäure 40 (H 66).
- Tolylsulfon-benzoessäure (H 128).
- benzoessäuremethylester (H 131).
  - dioxynaphthylacrylsäurenitril 368.
  - hydrozimsäure 152 (H 255).
  - hydrozimsäuremethylester (H 255).
  - methoxynaphthylacrylsäurenitril 313.
  - oxynaphthylacrylsäurenitril 313.
  - phenylpropionsäure 152 (H 255).
  - phenylpropionsäuremethylester (H 255).
  - zimsäurenitril (H 305).
- Tolyl-sulfoxybenzoessäure (E I 55).
- tartronsäureäthylester (H 516).
  - tartronsäuredimethylester (H 516).
  - thiobenziensäure 226.
  - thiosalicylsäure (H 128; E I 55).
- Trèfle (H 76).
- Trefol (H 76).
- Triacetoxycarboxyanthrachinoncarbonsäure 767 (E I 517).
- benzamid (H 488; E I 250).
- Triacetoxycarboxybenzoessäure- s. a. Triacetylalliumsäure-.
- Triacetoxycarboxybenzoessäure 332, 341 (H 468, 482; E I 240).
- benzoessäureacetonylester (E I 245).
  - benzoessäureäthylester (H 485; E I 244).
  - benzoessäureanhydrid (E I 248).
  - benzoessäuremethylester (H 470; E I 243).
  - benzoessäurepropylester (E I 244).
  - benzonitril (E I 250).
  - benzoylchlorid 345 (E I 249).
- Triacetoxycarboxybenzyliden-cyanacetamid 410.
- cyanessigsäure 410.
  - cyanessigsäureäthylester 410.
  - malonsäuredinitril 410.
- Triacetoxycarboxydimethylbenzoessäuremethylester (H 496).
- isophthalsäure 406.
  - isophthalsäureäthylester 407 (H 578).
  - methylbenzoessäuremethylester (H 495).
  - phenylacetonitril 349.

- Triacetoxy-thiobenzacetiminophenyläther**  
 335.  
 — triphenylmethancarbonsäurenitril  
 (H 533).  
 — zimtsäure 354.  
**Triacetyl-bromgallussäure** (H 489).  
 — chinovasäure 367.  
 — chlorogensäure (E I 273).  
 — coccinon (E I 518).  
 — diacetoxycinnamoylchinasäure (E I 273).  
 — dibromgallussäure (H 490).  
 — dibromgallussäuremethylester (H 491;  
 E I 251).  
 — dinitrogallussäureäthylester (H 492).  
 — dioxycinnamoylchinasäure (E I 273).  
 — diresorcylsäure 253.  
 — emodinsäure 767 (E I 517).  
 — gallamid (H 488; E I 250).  
 — galloylchlorid 345 (E I 249).  
 — galloyloxybenzoesäure (E I 246).  
**Triacetyl-gallussäure** 341 (H 482; E I 240).  
**Triacetyl-gallussäure-acetonylester** (E I 245).  
 — äthylester (H 485; E I 244).  
 — anhydrid (E I 248).  
 — carboxyphenylester (E I 246).  
 — chlorid 345 (E I 249).  
 — methylester (E I 249).  
 — nitril (E I 250).  
 — propylester (E I 244).  
**Triacetyl-hydrocyanaurin** (H 533).  
 — hydrocyanrosolsäure (H 534).  
 — isogalloflavin 340 (E I 239).  
 — isogalloflavinmethylester (E I 239).  
 — pyrogallolcarbonsäure 406.  
 — pyrogallolcarbonsäure 332.  
 — shikimisäure (H 458).  
**Triäthoxy-benzoesäure** (H 466, 468, 481).  
 — benzoesäureäthylester (H 467, 485).  
 — phenylpropionsäure (H 495).  
 — zimtsäure (H 507).  
 — zimtsäureäthylester (H 508).  
**Triäthyläther-äsculetinsäure** (H 507).  
 — äsculetinsäureäthylester (H 508).  
 — daphnetinsäure (H 507).  
 — dibromgallussäure (H 490).  
 — gallussäure (H 481).  
 — gallussäureäthylester (H 485).  
 — nitrogallussäure (H 491).  
**Trianisylmethylferrocyanid** 374.  
**Tribenzoyl-acetonitril** (H 976).  
 — chinovasäure 367.  
 — dibromgallussäure (H 491).  
**Tribenzoylenbenzol-tricarbonssäure** 666  
 (E I 455).  
 — tricarbonssäuretrimethylester 667.  
**Tribenzoyl-galloylchlorid** 346 (E I 249).  
 — gallussäure (H 482; E I 241).  
 — gallussäureäthylester (E I 244).  
 — gallussäureanhydrid (E I 248).  
 — gallussäurechlorid (E I 249).  
 — gallussäuremethylester (H 484).  
 — oxybenzoesäure (H 482; E I 241).  
 — oxybenzoesäureäthylester (E I 244).  
 — oxybenzoesäureanhydrid (E I 248).  
**Tribenzoyl-oxybenzoesäuremethylester**  
 (H 484).  
 — oxybenzoylchlorid 346 (E I 249).  
 — oxytriphenylvaleriansäure (E I 268).  
 — salicylamid (H 95).  
 — thiosalicylsäureamid 76.  
**Tribenzylacetondicarbonssäurediäthylester**  
 (H 892).  
**Tribrom-acetophenoncarbonsäure** (H 694).  
 — acetoxybenzoesäure (H 68).  
 — acetoxyphthalaldehydsäurepseudomethyl-  
 ester (vgl. H 952).  
 — acetoxytoluylsäure (H 216).  
 — acetylbenzoesäure (H 694).  
 — acetylsalicylsäure (H 68).  
 — benzoylmeisensäure (E I 315).  
 — brommethoxyphenylpropionsäure 147.  
 — cyanphenol (H 145).  
 — diorsellinsäure, Monoerythritäther  
 (H 418).  
 — dioxybenzoesäure (H 401, 406; E I 193).  
 — dioxymethoxyphthalid (H 501).  
 — dioxyphthalid (H 951).  
 — diphenyläthercarbonsäure (H 66).  
 — erythrin (H 418).  
 — hydrindenoxalylsäureäthylester 505.  
 — hydrindylglyoxylysäureäthylester 505.  
 — iminoäthylphenylglyoxylysäure (H 817).  
**Tribrommethoxy-formylbenzoesäure**  
 (H 952).  
 — formylbenzoesäuremethylester (H 952).  
 — hydrozimtsäure 145, 147 (H 243, 247).  
 — hydrozimtsäureäthylester 147.  
 — phenylpropionsäure 147.  
 — phenylpropionsäureäthylester 147.  
 — phthalaldehydsäure (H 952).  
 — phthalaldehydsäuremethylester (H 952).  
**Tribrommethylmelilotsäure** 145 (H 243).  
**Tribromoxy-benzoesäure** 84 (H 145).  
 — benzoesäure, Derivate (H 145).  
 — brommethylbenzoesäure (H 216).  
 — dimethoxyphthalid (H 501).  
 — formylbenzoesäure (H 951).  
 — methoxymethylbenzoesäure (H 419).  
 — methylbenzoesäure (H 216, 227).  
 — naphthoesäure 215.  
 — phenyllessigsäure (H 189).  
 — phthalaldehydsäure (H 951).  
 — phthalsäure (H 501).  
 — phthalsäureanhydrid, Monomethylacetal  
 und Dimethylacetal (H 501).  
 — phthalsäuredimethylester (H 501).  
 — phthalsäuremethylester (H 501).  
 — toluylsäure (H 216, 227).  
**Tribrompentamethylen-bicyclopentanon-**  
**carbonsäure** 450.  
 — cyclopentenoncarbonsäure 450.  
**Tribrom-phenoxybenzoesäure** (H 66).  
 — phenyläthersalicylsäure (H 66).  
 — phenylglyoxylysäure (E I 315).  
 — protocatechusäure (H 401; E I 193).  
 — resorcylsäure (H 406).  
 — salol (H 111).  
 — santonin (H 805).  
**Tricarbäthoxygalloylcyanid** (E I 501).

Tricarbäthoxygallussäure (H 483).  
 Tricarbomethoxy-diorsellinsäure (E I 204).  
 — galloylchlorid (H 487; E I 249).  
 — galloylglycin (E I 250).  
 — galloyloxybenzoesäure (H 486).  
 — gallussäureäthylester (H 485).  
 — gallussäurecarboxyphenylester (H 486).  
 — pyrogallolcarbonsäure (E I 232).  
 — pyrogallolcarbonsäureäthylester (E I 232).  
 — pyrogallolcarbonsäurecarboxyphenylester (E I 233).  
 — pyrogallolcarbonsäurechlorid (E I 233).  
 — pyrogallolcarbonsäuremethylester (E I 232).  
 Tricarboxybenzoyldekahydronaphthalin 660.  
 Trichloracetophenoncarbonsäure (H 692).  
 Trichloroacetoxy-benzoesäure (H 68).  
 — camphancarbonsäureamid 21.  
 — camphancarbonsäurenitril 21.  
 — hydrindencarbonsäuremethylester (H 313).  
 Trichloracetyl-benzoesäure (H 692).  
 — methoxybenzamid 58.  
 — phenyldichloressigsäure (H 705).  
 — phenyldichloressigsäuremethylester (H 705).  
 — salicylsäure (H 68).  
 Trichlor-acryloylbenzoesäure (H 728).  
 — acryloylbenzoesäuremethylester (H 728).  
 — äthylidendikresotinsäure 399.  
 — anthrachinoncarbonsäure 585.  
 — benzaldehydcarbonsäure 465, 466.  
 — benzochinoncarbonsäure 565.  
 — benzophenoncarbonsäure (H 750; E I 357).  
 — benzoylbenzoesäure (H 750).  
 — betol (H 106).  
 — bisoxymethylcarboxyphenyläthan 399.  
 — bromacetophenondicarbonsäure (H 864).  
 — bromhydrindoncarbonsäure (H 730).  
 — bromoxyhydrindencarbonsäure (H 730).  
 — chinonacetessigsäureäthylester (H 860).  
 — chinoncarbonsäure 565.  
 — cyanphenol (H 144).  
 — cyclopentanoldioncarbonsäure (H 985).  
 — cyclopentanoloncarbonsäure (H 944).  
 — cyclopentendiolcarbonsäure (H 944).  
 — cyclopentendiolcarbonsäure, Diacetat (H 375).  
 — dimethylbicyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — dimethylcyclopentanoncarbonsäure 435.  
 — dioxocyclohexadienylacetessigsäureäthylester (H 860).  
 — dioxocyclohexadienylloxycrotonsäureäthylester (H 860).  
 — dioxybenzoesäure 258 (H 406).  
 — dioxyphenoxycrotonsäureäthylester (H 1002).  
 — dioxyphenylacetessigsäureäthylester (H 1002).  
 — formylbenzoesäure 465, 466.  
 — gentisinsäure 258.  
 — hydrochinoncarbonsäure 258.  
 — isophthalaldehydsäure 465.  
 — methoxybenzoesäure 83.

Trichlor-methoxymethylcarboxyphenyläthylalkohol 289.  
 — methoxymethylstyrolcarbonsäure 190.  
 — methylbenzophenoncarbonsäure 525.  
 Trichloroxy-äthylacetylsalicylamid 58.  
 — äthylsalicylamid 57.  
 — benzoesäure (H 143; E I 66).  
 — benzoesäure, Derivate (H 144).  
 — benzylbuttersäure (H 277).  
 — dimethylfuchsondicarbonsäure 762.  
 — hydrindencarbonsäure (H 312).  
 — hydrochinoncrotonsäureäthylester (H 1002).  
 — methylbenzophenoncarbonsäure (E I 473).  
 — methylcarboxyphenyläthylalkohol 288, 289, 560.  
 Trichlor-resorcylsäure (H 406).  
 — resorcylsäure, Derivate (H 406).  
 — terephthalaldehydsäure 466.  
 — vinylbenzoylameisensäure (H 729).  
 — vinylphenylglyoxylsäure (H 729).  
 Tricyclononandiontetra-carbonsäuretetra-methylester 668.  
 Trigalloyl-arsensäure 342.  
 — glycerin 344 (E I 245).  
 Triisobutrylshikiminsäure (H 458).  
 Trijodmethoxycycandiphenyläther 106.  
 Triketo- s. a. Trioxo-.  
 Triketo-hexahydroisophthalsäure, Trioxim des Diäthylesters (H 925).  
 — santonsäure (H 930).  
 — santonsäureäthylester (H 931).  
 — santonsäuredioxim (H 931).  
 Trikresotin (H 230).  
 Trikresotinsäuretitansäure 138.  
 Trimercaptotriphenylessigsäure 374 (E I 267).  
 Trimethoxy-acetoxybenzoylessigsäureäthylester 763.  
 — äthylphenanthrencarbonsäure 374.  
 — aminopthalid (H 548).  
 — anthrachinoncarbonsäure 766, 767.  
 — benzamid 346 (H 467, 488; E I 250).  
 — benzaminozimtsäure 748.  
 Trimethoxybenzoesäure 332, 333, 334, 340 (H 465, 468, 469, 481; E I 232, 234, 240).  
 Trimethoxybenzoesäure- s. a. Trimethyläthergallussäure-.  
 Trimethoxybenzoesäure-äthylester (H 470, 485; E I 244).  
 — anhydrid 345 (E I 248).  
 — carbomethoxyphenylester (E I 232, 233, 246).  
 — carboxynaphthylester (E I 233).  
 — carboxyphenylester (E I 232).  
 — methoxycarbomethoxyphenylester (E I 233, 247).  
 — methoxycarboxyphenylester (E I 233).  
 — methylamid 346.  
 — methylester 343 (H 467, 470, 484; E I 242).  
 — trimethoxybenzylester 345.  
 — trimethoxybenzylidenhydrazid 347.  
 Trimethoxy-benzonitril 333, 346 (H 488; E I 250).  
 — benzophenoncarbonsäure 755 (H 1091; E I 504).

- Trimethoxybenzophenoncarbonsäuremethyl-  
 ester (E I 504).  
 Trimethoxybenzoyl- s. a. Trimethylgalloyl-  
 Trimethoxybenzoyl-acetessigsäureäthylester  
 764 (H 1039; E I 516).  
 — benzoessäure 755 (H 1031).  
 — brenztraubensäureäthylester 764 (H 1038).  
 — chlorid 345 (H 467, 487; E I 249).  
 — cyanid 746 (H 1017).  
 — essigsäureäthylester 747 (H 1018; E I 502).  
 — hydrazin 346.  
 — oxybenzoylessigsäureäthylester 763.  
 — propionsäure (E I 502).  
 — propionsäureäthylester 750.  
 — propionsäuremethylester (E I 503).  
 Trimethoxy-carbäthoxybenzoylessigsäure-  
 äthylester 771.  
 — carbomethoxybenzoylessigsäuremethyl-  
 ester 771.  
 — carboxybenzoylessigsäure 771.  
 — carboxymethoxybenzophenoncarbonsäure  
 (H 1042).  
 — carboxyphenylacetaldehyd 748.  
 — carboxyphenylessigsäure 408.  
 — cyanphenanthren 373.  
 — dibenzylcarbonsäure (H 527).  
 — dimethyläthoxymethylformyl-diphenyl-  
 ätherdicarbonsäuredimethylester 726;  
 Oxim 727.  
 — dimethylbenzoessäure (H 496).  
 — dimethylbenzoessäuremethylester (H 496).  
 — diphenylcarbonsäure 368.  
 — diphenylessigsäure (E I 261).  
 — diphenylessigsäurenitril (E I 261).  
 — diphenylmethancarbonsäure (H 526).  
 — homophthalsäure 408.  
 — isophthalsäure 406 (H 579).  
 — isophthalsäurediäthylester 407 (E I 285).  
 — isophthalsäuredimethylester 406, 408.  
 Trimethoxymethyl-benzophenoncarbonsäure  
 755, 756, 757, 758.  
 — benzophenoncarbonsäuremethylester 757,  
 758.  
 — diphenylmethancarbonsäure 370, 371.  
 — zimtsäure (H 515).  
 Trimethoxy-naphthoesäuremethylester  
 (E I 261).  
 — oximinophenylessigsäure (H 1017).  
 Trimethoxyphenanthren-carbonsäure (H 530,  
 531; E I 264, 265).  
 — carbonsäureäthylester (E I 264).  
 — carbonsäureazid 374.  
 — carbonsäurehydrazid 374 (E I 264).  
 — carbonsäuremethylester 373 (E I 264,  
 265).  
 Trimethoxyphenyl-acetamid 348.  
 — acetonitril 349.  
 — brenztraubensäure 747, 748 (H 1018).  
 — brenztraubensäureoxim 748 (H 1018).  
 — essigsäure 348 (H 492).  
 — essigsäurechlorid 348.  
 — essigsäuremethylester (H 493).  
 — glyoxylsäure (H 1017).  
 — glyoxylsäureamid (H 1017).  
 — glyoxylsäurenitril 746 (H 1017).  
 Trimethoxyphenyl-glyoxylsäureoxim  
 (H 1017).  
 — hydrozimtsäure (E I 262).  
 — propionsäure (E I 253).  
 — propionsäureäthylester (E I 253).  
 — propionsäurehydrazid (E I 253).  
 — propionsäuremethylester (E I 253).  
 — zimtsäurenitril (H 528).  
 Trimethoxy-phthalsäure 404, 405  
 (E I 284).  
 — phthalsäuredimethylester 405.  
 — phthalsäuremethylester 405.  
 — salicylsäure (H 541).  
 — salicylsäuremethylester (H 541).  
 — stilbencarbonsäure (H 527).  
 — stilbencarbonsäurenitril (H 528).  
 — triphenylacetoneitril 374 (H 533).  
 — triphenylmethancarbonsäurenitril 374  
 (H 533).  
 — zimtsäure 353, 354 (H 507, 508, 509;  
 E I 257).  
 — zimtsäuremethylester 354 (H 508, 509).  
 Trimethyl-acetyl-cyclopentancarbonsäure,  
 Derivate (H 629).  
 — acetoxymethylbenzoessäure 138.  
 Trimethylacetyl-cyclopentan-carbonsäure 433  
 (H 628).  
 — carbonsäureäthylester (H 628).  
 — carbonsäuremethylester 434.  
 — carbonsäuremethylestersemicarbazon 433.  
 — carbonsäureoxim 433 (H 628).  
 — carbonsäuresemicarbazon 433.  
 Trimethyläthyl-kresotinsäure 138.  
 — salicylsäure 43.  
 Trimethyläther-äsculetinsäure 353, 354  
 (H 507; E I 257).  
 — äsculetinsäuremethylester (H 508).  
 — bromgallussäure 347 (H 489).  
 — bromgallussäuremethylester 347 (H 489;  
 E I 251).  
 — dibromgallussäure (H 490).  
 — dibromhomogallussäure (H 493).  
 — digentisinsäure (E I 184).  
 — dinitrogallussäure (E I 252).  
 — dinitrogallussäuremethylester (E I 252).  
 — diorsellinsäuremethylester (E I 203).  
 Trimethyläthergallussäure 340 (H 481;  
 E I 240).  
 Trimethyläthergallussäure-äthylester (H 485;  
 E I 244).  
 — amid 346 (H 488; E I 250).  
 — anhydrid 345 (E I 248).  
 — carbomethoxynaphthylester (E I 247).  
 — carbomethoxyphenylester (E I 246).  
 — chlorid 345 (H 487; E I 249).  
 — dimethoxycarboxyphenylester  
 (E I 247).  
 — hydrazid 346.  
 — methoxycarbomethoxyphenylester  
 (E I 247).  
 — methylamid 346.  
 — methylester 343 (H 484; E I 242).  
 — nitril 346 (H 488; E I 250).  
 — pentamethylätherdigallussäureanhydrid  
 (E I 248).

- Trimethyläther-homogallussäure (H 492).  
— homogallussäureamid 348.  
— homogallussäuremethylester (H 493).  
— homogallussäurenitril 349.  
— lecanorsäuremethylester (E I 203).  
Trimethyläthernitrogalloyl- s. a. Nitrotri-  
methoxybenzoyl-.
- Trimethyläthernitro-galloylacetessigsäure-  
äthylester 765.  
— galloylacetonitril 747.  
— galloylchlorid 348.  
— galloylcyanessigsäureäthylester 770.  
— galloylessigsäureäthylester 747.  
— galloylmalonsäurediäthylester 770.  
— gallussäure 348 (H 491; E I 251).  
— gallussäureäthylester (H 491).  
— gallussäureamid 348 (E I 251).  
— gallussäuremethylester 348 (H 491;  
E I 251).
- Trimethyläthylbicycloheptanon-carbonsäure  
(H 651).  
— carbonsäureäthylester (H 651; E I 310).  
— carbonsäuremethylester (H 651).
- Trimethyläthyl-cyancyclohexadienol (H 649).  
— cyancyclohexenon (H 649).  
— cyclohexadienolcarbonsäurenitril (H 649).  
— cyclohexenoncarbonsäurenitril (H 649).  
— cyclohexenondicarbonsäurenitrilimid  
(H 855).
- Trimethyläthylidencycloheptendiondicarbonsäure  
(H 903; E I 440).
- Trimethyläthylon- s. Trimethylacetyl-.
- Trimethyläthylbicycloheptanon-carbonsäure-  
äthylester (H 653).  
— carbonsäuremethylester 452 (H 653).  
— carbonsäurenitril (H 654).
- Trimethyl-anisoyloxyäthylammonium-  
hydroxyd 100.  
— benzalcylohexanoncarbonsäureäthylester  
512 (H 744).  
— benzoldioxalylsäure (H 904).  
— benzophenoncarbonsäure 533 (H 770,  
771).
- Trimethylbenzoyl-acrylsäure (H 738).  
— aminsäure 492 (H 713, 714;  
E I 338).  
— aminsäure, Derivate (H 714; E I 338).  
— benzoessäure (H 770, 771).  
— cyancyclopentan 509.  
— cyclopentan-carbonsäure und Derivate 509.  
— cyclopentanessigsäurenitril 510.  
— cyclopentylessigsäurenitril 510.  
— essigsäure (E I 340).  
— propionsäure (H 722).  
— valeriansäure (E I 342).
- Trimethylbenzylbicycloheptanoncarbonsäure-  
nitril (H 745).
- Trimethylbenzylidencyclohexanoncarbonsäure-  
äthylester 512 (H 744).  
— methylester 512.
- Trimethylbicyclo-heptandioncarbonsäure 562.  
— heptanolcarbonsäure 20, 21, 22 (H 34, 35,  
36; E I 17).  
— heptanolessigsäure 22 (E I 17).  
— heptanoloncarbonsäure (H 946).
- Trimethylbicyclo-heptanonpropionsäure  
(E I 457).  
— heptanolpropionsäure 23.
- Trimethylbicycloheptanon-carbonsäure 441,  
442, 445, 446 (H 642; E I 306, 307).  
— carbonsäureessigsäure, Derivate 600  
(H 855).  
— carbonsäurepropionsäuredimethylester  
(H 855).  
— essigsäure 446 (H 650; E I 309).  
— glykolsäurenitril (H 947; E I 457).  
— oxalylsäure 563 (H 796).  
— oxalylsäure, Derivate (H 798—801; E I 390).  
— propionsäure 447 (H 651).
- Trimethylbicyclo-heptenolcarbonsäure (H 37;  
E I 19).  
— octanoncarbonsäurepropionsäure (H 856).  
— pentanoncarbonsäure 436 (H 634).  
— pentanondicarbonsäure 599 (H 853).  
— pentanontricarbonsäure (H 926).  
— pentanontricarbonsäuretriäthylester 656  
(H 927; E I 449).
- Trimethyl-bromoxyphenyläthylcyclopentan-  
carbonsäure 194; Lacton vgl. 195.
- bromphenyläthylcyclopentanolcarbon-  
säure, Lacton vgl. 194.
- butyloncyclopentan-carbonsäureäthylester  
(H 629).  
— butyloncyclopentan-carbonsäureäthylester-  
semicarbazon (H 629).
- Trimethylcarboxy-äthylidenbicycloheptanol  
(E I 19).  
— äthylidenbicycloheptanon (E I 311).  
— butylidenbicycloheptanon 452.  
— hexylidenbicycloheptanon 453.  
— isohexylidenbicycloheptanon 453.  
— methylenbicycloheptanon (H 653;  
E I 311).  
— pentenylidenbicycloheptanon 497.  
— pentylidenbicycloheptanon 452.  
— propylidenbicycloheptanon 452.
- Trimethyl-cumarinsäure (E I 142).  
— cyanbenzylbicycloheptanon 512.  
— cyanbenzylidenbicycloheptanon 516.  
— cyanmethylbenzoylcyclopentan 510.  
— cyclohexadiendioncarbonsäure (H 803).  
— cyclohexadienolcarbonsäure (H 635).  
— cyclohexadienolcarbonsäureäthylester 438  
(H 635; E I 303).  
— cyclohexadienolcarbonsäureäthylesteroxim  
(H 635).  
— cyclohexadienoltricarbonsäureäthylester-  
dinitril 657 (H 927).  
— cyclohexandioldcarbonsäure (H 373;  
E I 173).
- Trimethylcyclohexandion-carbonsäure 559  
(E I 389).  
— carbonsäureäthylester (H 795; E I 389).  
— carbonsäureäthylestersemicarbazon  
(H 795).  
— carbonsäuremethylester 559.  
— carbonsäuremethylesterdioxim 559.  
— carbonsäuremethylesterdisemicarbazon  
559.  
— carbonsäuremethylesteroxim 559.



- Trimethylcyclohexanol-carbonsäure** 12 (H 19, 20, 21, 22).  
 — **carbonsäureäthylester** (H 20, 21, 22).  
 — **carbonsäureamid** (H 22).  
 — **carbonsäuremethylester** 12.  
 — **carbonsäurenitril** (H 19, 22).  
 — **dicarbonsäure** (H 462).  
**Trimethylcyclohexanoncarbonsäure** (H 945).  
**Trimethylcyclohexanoncarbonsäure** 428 (H 619, 620, 621 Anm.).  
**Trimethylcyclohexanoncarbonsäure-äthylester** 429 (H 619, 620, 622; E I 296).  
 — **äthylesteroxim** (H 619, 620).  
 — **äthylestersemicarbazone** 429.  
 — **methylester** 428 (H 622).  
 — **methylesteroxim** 429.  
 — **methylestersemicarbazone** 429.  
 — **oxim** 428 (H 619, 622).  
 — **semicarbazone** 428 (H 619, 622).  
**Trimethylcyclo-hexenolcarbonsäure** (H 31).  
 — **hexenolcarbonsäure** 559 (H 946).  
 — **hexenolcarbonsäuremethylester** 559.  
 — **hexenoncarbonsäure** (H 635).  
 — **hexenoncarbonsäureäthylester** 438 (H 635; E I 303).  
 — **hexenoncarbonsäureäthylesteroxim** (H 635).  
 — **hexenontricarbonsäureäthylesterdinitril** 657 (H 927).  
 — **pentanocarbonsäureoxalylsäure** 597.  
 — **pentandiolcarbonsäure** 247 (H 372, 373).  
 — **pentandioldicarbonsäure** (H 540).  
 — **pentandiolessigsäure** (H 374).  
 — **pentandioloncarbonsäure** (H 985).  
**Trimethylcyclopentandion-carbonsäure** (E I 388).  
 — **dicarbonsäuredimethylester** (H 899; E I 438).  
 — **essigsäure** 559.  
 — **essigsäureäthylester** 559.  
 — **essigsäuresemicarbazone** 559.  
**Trimethylcyclopentanol-carbonsäure** 10 (H 16, 17; E I 9, 10, 11).  
 — **carbonsäuremethylester** 10.  
 — **dicarbonsäure** 329 (H 461, 462; E I 230).  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 462).  
 — **essigsäure** 12 (H 24; E I 13).  
**Trimethylcyclopentanoloncarbonsäure** (H 945).  
**Trimethylcyclopentanolon-carbonsäure** 426 (H 616; E I 296).  
 — **carbonsäuremethylester** 426.  
 — **carbonsäuresemicarbazone** 426.  
 — **dicarbonsäurediäthylester** (H 850).  
 — **essigsäure** 430, 431, 432 (H 622, 625).  
 — **essigsäureäthylester** 430.  
 — **essigsäuresemicarbazone** 430.  
 — **tricarbonsäuretriäthylester** 654 (E I 448).  
**Trimethylcyclo-pentendioncarbonsäure** 561.  
 — **pentenoncarbonsäure** 436 (H 634).  
 — **pentenondicarbonsäure** 599 (H 853).  
 — **pentenonessigsäure** 438.  
 — **pentenonessigsäuresemicarbazone** 438, 439.  
 — **pentenontricarbonsäuretriäthylester** 656 (H 927; E I 449).  
**Trimethylcyclo-pentenoxalylsäure** 439.  
 — **pentenoxalylsäurenitril** (H 636).  
 — **pentenoxalylsäuresemicarbazone** 439.  
 — **pentenoyessigsäure** 18.  
 — **pentenylglykolsäure** 18.  
 — **pentenylglyoxylsäure** 439.  
 — **pentenylglyoxylsäurenitril** (H 636).  
**Trimethyl-dibenzalcylohexanoncarbonsäure-äthylester** (H 785).  
 — **dicyanocylohexadienolcarbonsäureäthylester** 657 (H 927).  
 — **dicyanocylohexadienolcarbonsäureäthylester**, Benzoat (H 580).  
 — **dicyanocylohexanoncarbonsäureäthylester** 657 (H 927).  
 — **dihydroresorcyllsäure** (E I 389).  
 — **dihydroresorcyllsäureäthylester** (H 795; E I 389).  
 — **dihydroresorcyllsäureäthylestersemicarbazone** (H 795).  
 — **dioxyphenyläthylcyclopentancarbonsäure** vgl. 301.  
 — **dipbenyllävulinsäure** (H 773).  
**Trimethylen-bistriacetylalloat** (E I 244).  
 — **digalloat** (E I 244).  
 — **divanillinsäure** (H 395).  
 — **glykolbismetboxycarboxypbenyläther** (H 395).  
 — **triphenylmethantriketondicarbonsäure** 660, 661.  
**Trimethylformylcyclopentan-carbonsäure** (E I 297).  
 — **carbonsäureoxim** (E I 297).  
 — **carbonsäuresemicarbazone** (E I 297).  
**Trimethylgalloyl-acetessigsäureäthylester** 764 (H 1039; E I 516).  
 — **chlorid** 345 (H 487; E I 249).  
 — **essigsäureäthylester** 747 (H 1018; E I 502).  
 — **oxybenzoesäuremethylester** (E I 246).  
 — **oxynaphthoesäuremethylester** (E I 247).  
 — **syringasäure** (E I 247).  
 — **vanillinsäuremethylester** (E I 247).  
**Trimethyl-gallussäure** 340 (H 481; E I 240).  
 — **hydrindoncarbonsäure** (H 738).  
 — **isobutyrylcyclopentancarbonsäuremethylester** (E I 300).  
 — **isopropylcyclopentenoxalylsäureäthylester** (E I 391).  
 — **mandelsäure** 171 (H 282, 283).  
 — **mandelsäuremethylester** (H 282).  
 — **methoxybezoylcyclopentancarbonsäure** (H 967).  
 — **methyloicyclopentancarbonsäure** (H 25; E I 13).  
**Trimethyloxy-äthylcyclopentancarbonsäure** 13.  
 — **äthylpropylcyclopentancarbonsäure** (E I 14).  
 — **benzhydrylcyclopentancarbonsäure** (E I 167).  
 — **benzoylcyclopentancarbonsäure**, Methyläther (H 967).  
 — **diphenyläthylcyclopentancarbonsäure** (E I 165).  
 — **isopropylcyanocyclopentan** 14.

- Trimethyloxy-isopropylcyclopentancarbonsäure (E I 13).  
 — isopropylcyclopentancarbonsäurenitril 14.  
 — methylcyclopentancarbonsäure (H 25; E I 13).  
 — methylcyclopentanesäure 13.  
 — methylcyclopentylsäure 13.  
 — phenyläthylcyclopentancarbonsäure 194 (H 323; E I 142).  
 — phenyläthylcyclopentanolcarbonsäure 301.  
 — propylbicycloheptanoncarbonsäure 673—674.  
 — propylbutylcyclopentancarbonsäure 15.  
 — propylcyclopentanon 14.  
 — propylcyclopentancarbonsäurenitril 14.  
 — propylcyclopentancarbonsäurenitril, Nitrobenzoylderivat 14.  
 — tolyläthylcyclopentancarbonsäure (E I 142).  
 Trimethylphenacylcyclopentancarbonsäure 510 (H 740).  
 Trimethylphenyl-äthylcyclopentancarbonsäure 194 (H 323; E I 142).  
 — bicycloheptanoncarbonsäure (E I 350).  
 — carboxypropylidenbicycloheptanon 517.  
 — glutaraldehydsäure vgl. 496.  
 — glutaraldehydsäureoxim 496.  
 — glykolsäure 171 (H 282, 283).  
 — glyoxylsäure 492 (H 713, 714; E I 338).  
 — glyoxylsäure, Derivate (H 714; E I 338).  
 Trimethyl-propenylbicycloheptanoncarbonsäure, Derivate (H 653, 654).  
 — propyloncyclopentancarbonsäure, Derivate (H 629).  
 — salicylsäure (H 275).  
 — toluylcyclopentancarbonsäure (H 741).  
 Trinitro-benzolmalonsäuretartronsäuretetra-äthylester, Nitrit (H 589).  
 — cyanphenol (H 148).  
 — dibenzoylphenylbenzoesäure (H 845).  
 — diphenyläthylcarbonsäuremethylester (H 72).  
 — diphenylsulfidcarbonsäure (E I 54).  
 — diphenylsulfidcarbonsäuremethylester (E I 58).  
 — fluorenocarbonsäure 536.  
 — methylbenzophenoncarbonsäure (H 761; E I 361).  
 — oxybenzoesäure 86 (H 148; E I 67).  
 — oxybenzonnitril (H 148).  
 — oxymethylbenzoesäure (H 227; E I 98).  
 — oxytoluylsäure (H 227; E I 98).  
 — phenoxybenzoesäuremethylester (H 72).  
 Trinitrophenyl- s. s. Pikryl-  
 Trinitro-phenylacetessigsäureäthylester (H 701).  
 — phenyltartronsäurediäthylester (H 510).  
 — salicylsäure (E I 186).  
 — salol (H 123).  
 Trioxalbinsäure 274 (H 417; E I 204).  
 Trioxo-diphenylpentandicarbonsäure (E I 452).  
 — phenylcyclohexylsäureäthylester (H 877).  
 Trioxopropylidihydronaphthylsäure-äthylester (H 880).  
 Trioxy-abietinsäure 331.  
 — acetophenondicarbonsäurediäthylester (E I 521).  
 — acetophenontricarbonsäurediäthylester (E I 526).  
 — acetophenontricarbonsäuretriäthylester (E I 526).  
 — acetylbenzoesäureäthylester (E I 502).  
 — acetylbenzolcarbonsäureäthylester (E I 502).  
 — acetylbenzoldicarbonsäurediäthylester (E I 521).  
 — acetylisophthalsäurediäthylester (E I 521).  
 — äthylbutenylbenzoesäure (E I 259).  
 — äthylbutylbenzoesäure (E I 254).  
 — anthrachinoncarbonsäure 766 (H 1044, 1045; E I 517).  
 — anthrachinoncarbonsäureäthylester 767.  
 — anthrachinoncarbonsäureisobutylester 767.  
 — aurindicarbonsäure (H 1053).  
 — aurintricarbonsäure (H 1055).  
 — benzamid 335.  
 — benzhydridiphenylcarbonsäure, Lacton vgl. 377.  
 — benzhydri-naphthoesäure, Lacton vgl. 376.  
 — benzocycloheptadiendioncarbonsäure 765 Anm.  
 Trioxybenzoesäure 331, 334, 335 (H 464, 468, 470; E I 232, 233, 234, 236).  
 Trioxybenzoesäure- s. a. Gallussäure-  
 Trioxybenzoesäure-äthylester (H 467, 484; E I 236, 243).  
 — carboxyphenylester (H 486; E I 232, 246).  
 — methylester (H 466, 469, 483; E I 242).  
 Trioxy-benzolcarbonsäure s. Trioxybenzoesäure.  
 — benzoldicarbonsäure (H 578; E I 285).  
 — benzoltricrotonsäure (H 591).  
 — benzophenoncarbonsäure (E I 504).  
 — benzophenoncarbonsäureäthylester (E I 505).  
 Trioxybenzoyl- s. a. Galloyl-  
 Trioxybenzoyl-ameisensäure 746 (E I 501).  
 — benzoesäure (E I 504).  
 — benzoesäureäthylester (E I 505).  
 — chlorid (H 467).  
 — essigsäurenitril 746 (E I 502).  
 — glykolsäure 344.  
 — oxybenzoesäure (E I 76).  
 Trioxybenzyliden-cyanacetamid 410.  
 — cyanessigsäure 409.  
 — cyanessigsäureäthylester 410.  
 — malonsäuredinitril 410.  
 Trioxy-bisoxycinnamoylbenzol 182.  
 — carbäthoxybenzoylensäure (E I 530).  
 — carbäthoxybenzoylensäureäthylester 771 (H 1047; E I 521).  
 — carbomethoxybenzoylensäureäthylester (H 1047; E I 521).  
 — carboxyacryloylnaphthalin 755.  
 — carboxymethoxybenzophenoncarbonsäure (H 1042).

**Trioxy-cyanacetophenon** 746 (E I 502).

- cyanzimsäure 409.
- dicyanstyrol 410.
- dihydrocamphylsäure 328 (H 460).
- diketomethyl-dihydronaphthoesäure (H 1040; E I 516).

**Trioxydimethyl-anthraquinoncarbonsäure** (E I 518).

- anthranolcarbonsäure (E I 507).
- benzoessäure (H 495).
- benzoessäuremethylester (H 496).
- benzolcarbonsäure (H 465).
- diisopropyltriphenylmethancarbonsäure (E I 268).
- triphenylmethancarbonsäure (E I 267).

**Trioxy-dioxomethyl-dihydronaphthalincarbonsäure** (H 1040; E I 516).

- dioxomethyl-dihydronaphthoesäure (H 1040; E I 516).
- dioxomethylnaphthalindihydridcarbonsäure (H 1040; E I 516).
- diphenylbutancarbonsäure (H 527).
- diphenyllessigsäure 368.
- diphenyltetrahydrofurancarbonsäure (E I 505).
- diphenylvaleriansäure (H 527).
- dithiobenzoessäure (H 467).
- fuchsoidicarbonsäure (H 1049).
- fuchoanttricarbonsäure (H 1053).
- hexahydrobenzoessäure (H 457).
- hydrozimsäure (H 495).
- isophthalsäure (H 578; E I 285).
- isophthalsäurediäthylester 406 (H 577; E I 285).
- isophthalsäuredimethylester (E I 285).
- isophthalsäuremethylesteramid (E I 285).
- mandelsäurenitril 381.

**Trioxymethyl-anthrachinoncarbonsäure** (E I 517).

- benzoessäure (H 494).
- benzoessäuremethylester (H 494).
- benzoessäureoxymethylcarboxyphenylester 349.
- benzolcarbonsäure (H 494).
- isophthalsäurediäthylester 409.
- isopropyl-diphenyllessigsäurenitril 372.
- naphthochinoncarbonsäure (H 1040; E I 516).
- triphenylacetonitril (H 534).

**Trioxy-naphthalincarbonsäure** (E I 260).

- naphthalindicarbonsäure 411.
- naphthoesäure (E I 260).
- naphthoesäureäthylester (E I 261).
- naphthoylacrylsäure 755.
- oxodiphenylbutancarbonsäure (E I 505).
- oxodiphenylmethancarbonsäure (E I 504).
- oxodiphenylmethancarbonsäureäthylester (E I 505).
- oxodiphenylvaleriansäure (E I 505).
- oxophenyllessigsäure (E I 501).

**Trioxyphenyl-acrylsäure** 354.

- butancarbonsäure (H 497).
- buttersäure (H 496).
- cyanacrylsäure 409.

**Trioxyphenyl-cyclopentadienoln-carbonsäure** 339, 765.

- cyclopentendioncarbonsäure 765.
- essigsäure (H 493).
- essigsäureäthylester (H 493).
- essigsäurenitril (H 494).
- glyoxylsäure 746 (E I 501).
- glyoxylsäuremethylester 746.
- glyoxylsäuresemicarbazon 746.
- malonsäure (H 579).
- propancarbonsäure (H 496).
- valeriansäure (H 497).

**Trioxy-phthalid** (H 990).

- phthalsäuredinitril (H 576).
- styryldicyanid 410.
- tetrahydroabietinsäure 331.
- tetrahydroabietinsäuremethylester 331.
- tetrahydrobenzoessäure 326 (H 458).
- thiobenziminomethyläther 335.
- thiobenziminophenyläther 335.
- thiobenzoessäureäthylamid 335.
- thiobenzoessäureallylamid 333.
- thiobenzoessäuremethylester 335.
- toluylsäure (H 493, 494).
- triphenylbutancarbonsäure (E I 267).
- triphenylmethancarbonsäure 375 (E I 267).
- triphenylvaleriansäure (E I 267).
- xylylsäure (H 495).
- zimsäure 354.

**Triphenylacetessigsäure-äthylester** 550.

- nitril 550.
- nitrilhydraton 550.

**Triphenylbenzoyl-buttersäure** (E I 386).

- buttersäuremethylester (E I 386).
- buttersäuremethylesteroxim (E I 386).
- buttersäurenitril (H 791).
- cyancyclopenten (H 792).
- cyclohexendicarbonsäurediäthylester (H 892).
- cyclopentencarbonsäurenitril (H 792).
- propionsäure (H 791).

**Triphenyl-butandioncarbonsäurenitril** 592.

- carbinolcarbonsäure 244 (H 369; E I 170).
- carbinolcarbonsäuremethylester (E I 170).
- carbinoldicarbonsäure (H 534).
- carbinoltricarbonsäure (H 584, 585).
- cyancyclohexanoncarbonsäureäthylester 630.
- cyancyclohexanoncarbonsäuremethylester 630.
- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 984).
- cyclohexanondicarbonsäureäthylesternitril (H 892).
- cyclohexanoncarbonsäureäthylester (H 790).
- dibenzoyloxy-pentan 593.
- hydroacrylsäure 244 (E I 171).
- methylacetessigsäureäthylester 552.
- methylcarbonsäurechlorid, Peroxyd (E I 170).
- milchsäureäthylester 244.
- oxybenzylglutarsäuredinitril (H 535).

Triphenyloxybenzylpropandicarbonsäure-  
dinitril (H 535).  
Triphloretid (H 245).  
Tripropionylshikimisäure (H 458).  
Trisacetoxypheylacetoneitril (H 533).  
Trisalicylamidtitanchloridhydrochlorid 56.  
Trisalicylin 54 (H 83).  
Trisalicylsäuretitansäure 34.  
Tris-carbäthoxyoxyphenylglyoxylsäurenitril  
(E I 501).  
— carbomethoxyoxybenzoesäure (E I 232,  
235).  
— methoxyphenylacetoneitril 374 (H 533).  
— nitrobenzylacetondicarbonsäurediäthyl-  
ester (H 892).  
— triacetylalloylglycerin (E I 245).  
— tricarbomethoxygalloylglycerin (E I 245).  
— trimethyläthergalloylglucose (E I 246).  
Trityl- s. a. Triphenylmethyl-.  
Tritylacetessigsäureäthylester 552.  
Tropasäure 158 (H 261; E I 114, 115).  
Tropasäure-äthylester 159 (H 262; E I 114,  
115).  
— amid 158, 159 (H 262).  
— diäthylaminoäthylester 159.  
— diäthylaminopropylester 159.  
— dimethylaminoäthylester 159.  
— dimethylaminopropylester 159 (E I 115).  
— methylester 159 (E I 115).  
Tropoylechlorid (H 262).  
Truxenchinotricarbonsäure 666 (E I 455).  
Tylmarin (H 290).

## U.

Ulmaren (H 76).  
Umbellsäure 293 (H 434).  
Umbellulon-säure (H 617).  
— säureäthylester (H 618).  
— säureoxim (H 618).  
Umbilicarsäure 274.  
Umbilicarsäure 274.  
Uransalicylat 35.  
Uranylalicylat 35 (E I 26).  
Urol (H 537).  
Uroleucinsäure (H 407).  
Ursolsäure 202.  
Ursolsäuremethylester 203.  
Uron 202.  
Usnarin 727.  
Usnetol 731.

## V.

Valeryl-cyclohexencarbonsäure 446 (H 648).  
— mandelsäureäthylester (H 196).  
— oxyphenylessigsäureäthylester (H 196).  
Vanillal- s. a. Vanillyliden-.  
Vanillal-acetessigsäureäthylester (H 1003;  
E I 490).  
— bisacetessigester 771 (H 1048).  
— bisacetessigsäure (H 1048).  
— cyanacetamid 392 (H 562).  
— cyanacetophenon (E I 494).

Vanillal-cyanessigsäure 392 (E I 278).  
— cyanessigsäureäthylester 392 (E I 279).  
— malonsäure (H 561).  
— malonsäurediäthylester (H 562; E I 278).  
Vanillin-carboxybenzyläther (H 240).  
— cyanhydrin, Dibenzotat 349.  
— mandelsäure (H 201).  
Vanillinsäure 249, 261 (H 376, 392; E I 174,  
187).  
Vanillinsäure-äthylester (H 397).  
— amidoxim (H 399).  
— essigsäure (H 396).  
— methylester (H 376, 396; E I 174, 189).  
— nitril (H 389).  
— nitrobenzylester (E I 190).  
— trichlorbutylester (E I 189).  
Vanillinsalicylat (H 84).  
Vanilloyl (Bezeichnung) (H 3).  
Vanilloyl-ameisensäure (H 988).  
— bisoxybenzoyloxybenzoesäure (E I 190).  
— glycin (E I 192).  
— hydrazin 265.  
— oxybenzoesäure (E I 190).  
— oxybenzoyloxybenzoesäure (E I 190).  
— vanillin (E I 190).  
Vanillyl-acetessigsäureäthylester (E I 488).  
— bernsteinsäure 388.  
Vanillyliden- s. a. Vanillal-.  
Vanillyliden-cyanessigsäure 392 (E I 278).  
— cyanessigsäureäthylester 392 (E I 279).  
— cyanessigsäureamid 392 (H 562).  
— malonsäuredinitril 393.  
Vasal 51.  
Veratral- s. a. Veratryliden-.  
Veratral-bernsteinsäure (H 563).  
— cyanessigsäureäthylester 392 (H 562;  
E I 279).  
— hippursäure (H 1000).  
— hippursäuremethylester 724 (H 1000).  
Veratrilensäure 412 (E I 287).  
Veratrol-carbonsäure 249 (E I 174).  
— carbonsäuremethylester (H 376; E I 174).  
Veratroyl (Bezeichnung) (H 3).  
Veratroyl-ameisensäure 718 (H 989).  
— ameisensäureäthylester (H 989).  
— ameisensäureazin (H 989).  
— ameisensäureisoamylester (H 989).  
— benzoesäure 740 (H 1008; E I 493).  
— chlorid 264 (H 397; E I 191).  
— cyanid (H 989).  
— essigsäureäthylester 760.  
— oxybenzoesäuremethylester (E I 190).  
— vanillinsäuremethylester (E I 191).  
— veratrumsäure 766.  
Veratrumaldehydcyanhydrin (H 494).  
Veratrumsäure 249, 261 (H 393; E I 174,  
188).  
Veratrumsäure-äthylester 263 (H 397).  
— amid 264 (H 398).  
— anhydrid 263.  
— methylester (H 396; E I 174).  
— nitril 264 (H 398).  
— phenacylester 263.  
Veratryl-buttersäure 287.  
— crotonsäure 300.

Veratryliden- s. a. Veratral-  
Veratryliden-cyanessigsäure 302.  
— cyanessigsäureäthylester 302 (H 562;  
E I 279).

Veratrylpropionitril 279.

Verbindung  $(C_8H_8O)_x$  (H 679).

—  $(C_8H_8O)_x$  (H 63).  
—  $(C_8H_8O_2)_x$  (H 896).  
—  $C_8H_{12}O_2$  779.  
—  $(C_8H_8OBr)_x$  (H 63).  
—  $(C_8H_8O_2N)_x$  (H 63).  
—  $C_8H_8O_2Br_2$  (E I 234).  
—  $(C_8H_8ON)_x$  (H 63).  
—  $C_7H_8O_4$  327.  
—  $C_7H_{10}O_2$  (E I 5).  
—  $C_7H_{10}O_3$  326, 327.  
—  $C_7H_8O_2Cl_2$  565.  
—  $C_7H_8O_2N_2$  (E I 186).  
—  $C_7H_7O_3I$  326.  
—  $C_7H_8O_2Br$  (H 457).  
—  $C_7H_8O_2Cl_2S$  (E I 316).  
—  $C_6H_8Br_4$  (H 616).  
—  $C_6H_{10}O_3$  (H 896).  
—  $C_6H_{12}O_3$  (H 612).  
—  $C_6H_{12}O_6$  687 (H 964).  
—  $C_6H_8ON_2$  (E I 314).  
—  $C_6H_{11}O_2Br$  424.  
—  $C_6H_8ONSe$  (E I 63).  
—  $C_6H_{12}$  (E I 12).  
—  $C_6H_8O_4$  (H 860).  
—  $C_6H_8O_5$  (E I 354).  
—  $(C_6H_8O_2)_x$  (H 728).  
—  $(C_6H_8O_2)_x$  (H 678).  
—  $(C_6H_8O_4)_x$  (E I 256).  
—  $(C_6H_8O_2)_x$  (H 634).  
—  $C_6H_{12}O_2$  (H 423).  
—  $C_6H_{12}O_3$  (E I 302, 303).  
—  $C_6H_{12}O_2$  (E I 11).  
—  $(C_6H_8ON)_x$  (H 693).  
—  $C_6H_8O_4Br_2$  (H 958).  
—  $C_6H_8ON_2$  (E I 325).  
—  $C_6H_8O_2Br$  (E I 387).  
—  $C_6H_{12}O_2N$  (H 925).  
—  $C_6H_{17}O_4N_2$  (E I 301).  
—  $C_6H_{11}ONBr_2$  (H 250).  
—  $(C_{10}H_2O_2)_x$  (H 727).  
—  $C_{10}H_8O_2$  339 (H-823).  
—  $C_{10}H_{10}O_5$  722.  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  (H 18).  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  428 (H 18).  
—  $(C_{10}H_{12}O_4)_x$  3.  
—  $C_{10}H_{12}O_5$  722.  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  (E I 887).  
—  $C_{10}H_{14}O_2$  (E I 15).  
—  $C_{10}H_{14}O_2$  437.  
—  $C_{10}H_{14}O_4$  (H 462).  
—  $C_{10}H_{14}O_5$  (H 964).  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  (E I 12).  
—  $C_{10}H_{16}O_2$  432 (H 34, 625).  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  687 (H 964).  
—  $C_{10}H_{12}O_2$  (H 25, 26).  
—  $C_{10}H_8O_2Cl_{10}$  (H 28).  
—  $C_{10}H_7O_2N$  (H 86).  
—  $C_{10}H_8O_2N_2$  662.  
—  $(C_{10}H_2O_2N_2)_x$  (H 997).

Verbindung  $C_{10}H_8O_2N_2$  (H 816).

—  $C_{10}H_8O_2Cl$  (H 728).  
—  $(C_{10}H_8O_2N)_x$  349.  
—  $C_{10}H_{10}O_2N$  719 (H 991).  
—  $(C_{10}H_{11}ON)_x$  (H 732).  
—  $C_{10}H_{11}ON_2$  (E I 331).  
—  $C_{10}H_{11}O_2N$  722 (H 182).  
—  $C_{10}H_{12}O_2Br$  428.  
—  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  (H 816).  
—  $C_{10}H_{11}O_2N_2$  (H 545).  
—  $C_{10}H_8O_2NBr$  (H 996).  
—  $C_{10}H_8O_2N_2Br$  (H 727).  
—  $C_{11}H_8O_4$  (H 867).  
—  $C_{11}H_{12}O_4$  (E I 212).  
—  $C_{11}H_{12}O_5$  722 (E I 256).  
—  $C_{11}H_{14}O_3$  560.  
—  $C_{11}H_{14}O_4$  (H 423).  
—  $C_{11}H_{14}O_5$  722.  
—  $C_{11}H_{14}O_6$  556.  
—  $C_{11}H_{14}Cl_4$  (H 644).  
—  $C_{11}H_{16}O_2$  21.  
—  $C_{11}H_{16}O_3$  687 (H 964).  
—  $C_{11}H_{12}O_3$  22 (H 34, 36; E I 17, 299).  
—  $C_{11}H_8O_2N$  (H 867).  
—  $C_{11}H_{16}ON_2$  (E I 322, 334).  
—  $C_{11}H_{11}O_2N$  570.  
—  $C_{11}H_{11}O_2N$  605.  
—  $C_{11}H_{12}ON_2$  (E I 337).  
—  $C_{11}H_{12}O_2Br_2$  722.  
—  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  (H 642).  
—  $C_{11}H_{12}O_2N_3$  (H 794).  
—  $C_{11}H_{17}O_2N$  (E I 306).  
—  $C_{11}H_{10}ON$  13.  
—  $C_{11}H_8O_2NBr_3$  (H 590).  
—  $C_{11}H_8O_2NK$  (H 185).  
—  $C_{12}H_{10}O_4$  (H 868).  
—  $C_{12}H_{10}O_3$  (E I 521).  
—  $C_{12}H_{10}O_7$  339.  
—  $C_{12}H_{10}O_3$  (H 934).  
—  $C_{12}H_{12}O_4$  (H 518, 697).  
—  $C_{12}H_{12}O_3$  339 (H 441).  
—  $C_{12}H_{14}O_2$  (H 897, 929).  
—  $C_{12}H_{14}O_3$  722.  
—  $C_{12}H_{14}O_2$  (E I 242).  
—  $C_{12}H_{10}O_6$  (E I 242, 387).  
—  $C_{12}H_{20}O_2$  434.  
—  $C_{12}H_{20}O_3$  (H 648).  
—  $C_{12}H_{20}O_2$  (H 519).  
—  $C_{12}H_{20}O_2$  (H 797).  
—  $C_{12}H_2OCl_2$  (H 30).  
—  $C_{12}H_2O_2Cl_2$  16, 17 (H 29, 30).  
—  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  (H 746).  
—  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  (E I 346).  
—  $C_{12}H_{11}O_2N$  (H 736).  
—  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  662.  
—  $C_{12}H_{12}O_2N$  (H 207).  
—  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  (E I 320).  
—  $C_{12}H_{14}O_2Br_2$  (E I 435).  
—  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  770.  
—  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  (E I 489).  
—  $C_{12}H_{12}O_2Br$  (E I 389).  
—  $C_{12}H_{12}O_2Cl_2$  (E I 435).  
—  $C_{12}H_{12}O_2Br_4$  (E I 435).  
—  $C_{12}H_8O_2NCl_2$  (H 704).  
—  $C_{12}H_{10}O_2S_2Ti$  468.

Verbindung  $C_{13}H_{13}O_2NBr$  (E I 337).

- $C_{13}H_{22}$  699.
- $C_{13}H_2O_6$  (E I 506).
- $C_{13}H_{16}O_5$  577.
- $C_{13}H_{15}O_6$  (H 929).
- $(C_{13}H_{13}O_6)_x$  (H 738).
- $C_{13}H_{16}O_4$  577.
- $C_{13}H_{14}O$  (H 822).
- $C_{13}H_{14}O_6$  301.
- $C_{16}H_{14}O_4$  (E I 416).
- $C_{13}H_{14}O_6$  339, 577.
- $C_{16}H_{16}O_7$  (E I 416).
- $C_{13}H_{16}O_4$  (H 851).
- $C_{16}H_{23}O_6$  23.
- $C_{13}H_{32}O_5$  (H 34).
- $C_{16}H_{14}ON_2$  (H 605).
- $C_{13}H_{17}O_2N$  (E I 416).
- $C_{13}H_{21}O_2N$  (E I 15).
- $C_{16}H_{11}O_2NCl_2$  (H 705).
- $C_{16}H_{16}O_7NCl$  (H 960).
- $C_{14}H_2O_5$  (H 63).
- $C_{14}H_3O_6$  (H 385).
- $C_{14}H_3O_3$  (H 63).
- $C_{14}H_3O_4$  738.
- $C_{14}H_3S_2$  (H 56).
- $(C_{14}H_{16}O_2)_x$  (H 343).
- $C_{14}H_{10}O_7$  662 (H 1001).
- $C_{14}H_{12}O_4$  (H 679, 874).
- $C_{14}H_{12}O_6$  340 (E I 239, 521).
- $C_{14}H_{14}O_4$  (H 872).
- $C_{14}H_{14}O_7$  339.
- $C_{14}H_{16}O_6$  339.
- $C_{14}H_{20}O_3$  (E I 388).
- $C_{14}H_{20}O_7$  (H 964).
- $C_{14}H_{22}O_4$  (E I 389).
- $C_{14}H_{24}O_3$  (E I 300).
- $C_{14}H_3O_6S_4$  (E I 57).
- $C_{14}H_3O_6Se$  (E I 61).
- $C_{14}H_{16}O_2N$  (H 205).
- $C_{14}H_{15}O_2N_2$  662.
- $C_{14}H_{16}O_{10}P$  56.
- $C_{14}H_{16}O_2N_2$  662.
- $C_{14}H_{17}O_2N_3$  469.
- $C_{14}H_{17}O_2N_6$  (H 828).
- $C_{14}H_{18}ON_5$  468.
- $C_{16}H_{14}O_2NBr$  (H 996).
- $C_{14}H_{14}O_2NCl$  (H 960).
- $C_{15}H_8O_4$  (H 881).
- $C_{15}H_{10}O_3$  (H 422).
- $C_{16}H_{16}O_3$  (H 594).
- $C_{16}H_{12}O_3$  (H 422).
- $C_{16}H_{19}O_5$  577 (H 825).
- $C_{15}H_{14}O_8$  (H 304).
- $C_{16}H_{14}O_7$  339.
- $C_{16}H_{14}O_6$  662.
- $C_{15}H_{14}O_6$  (E I 527).
- $(C_{15}H_{16}O_2)_x$  (H 740).
- $C_{15}H_{16}O_7$  340 (E I 239).
- $C_{16}H_{16}O_7$  687.
- $C_{15}H_{20}O_4$  (H 322).
- $C_{15}H_{20}O_3$  633.
- $C_{16}H_{26}O_7$  687 (H 963).
- $C_{15}H_{24}O_6$  (E I 19).
- $C_{13}H_{22}I$  (H 804).
- $C_{18}H_3O_2Cl_4$  706.

Verbindung  $C_{15}H_5O_2Br_2$  (E I 525).

- $C_{15}H_5O_2Cl_4$  (H 883).
- $C_{13}H_5O_2N$  (H 882).
- $C_{16}H_{10}O_2N_3$  (H 882).
- $C_{15}H_{11}O_2N_5$  (H 660).
- $C_{15}H_{11}O_2N$  707.
- $C_{13}H_{12}O_2N_5$  469.
- $C_{13}H_{14}ON_2$  469.
- $C_{15}H_{14}O_2N_6$  570 (H 904).
- $C_{13}H_{12}O_2N_3$  (H 89).
- $C_{16}H_{17}O_2N_6$  (H 820).
- $C_{13}H_{12}O_2N_6$  (H 808).
- $C_{16}H_{16}O_2N$  (H 807).
- $C_{15}H_{16}O_2Cl$  (H 809).
- $C_{13}H_{21}O_2N$  (H 807).
- $C_{13}H_{21}O_2N$  (E I 416).
- $C_{16}H_{25}O_2N_2$  173.
- $C_{16}H_{24}O_2N_6$  (H 42).
- $C_{15}H_{25}O_2N_6$  (H 42).
- $C_{16}H_3ONBr_2$  (H 357).
- $C_{16}H_{10}ONBr_2$  (H 357).
- $C_{16}H_3O_5$  660 (H 932).
- $C_{16}H_{15}O_6$  (E I 416).
- $C_{16}H_{15}O_2$  (H 422).
- $C_{16}H_{15}O_3$  (H 362).
- $C_{16}H_{16}O_9$  405.
- $C_{16}H_{14}O_6$  (H 350).
- $(C_{16}H_{14}O_2)_x$  (H 352).
- $C_{16}H_{14}O_3$  616.
- $C_{16}H_{14}O_7$  340, 405 (H 1001; E I 521).
- $C_{16}H_{15}O_2$  (E I 239).
- $C_{16}H_{16}O_7$  340.
- $C_{16}H_{15}O_{16}$  (E I 526).
- $C_{16}H_{22}O_4$  (H 239).
- $C_{16}H_3O_2Cl_5$  (H 932).
- $C_{16}H_{15}O_2N_4$  (H 932).
- $(C_{16}H_{11}ON)_x$  (H 727).
- $C_{15}H_{16}O_2N_5$  (H 660).
- $C_{16}H_{16}O_2N_3$  476 (H 685).
- $C_{16}H_{16}O_2N_5$  (H 212).
- $C_{16}H_{16}O_2N_2$  469.
- $C_{16}H_{16}O_2N_6$  460.
- $C_{16}H_{13}ON_6$  469 (E I 90).
- $C_{16}H_{13}O_2N_4$  (H 802).
- $C_{16}H_{16}O_2N_4$  125 (H 211).
- $C_{16}H_{16}O_2N_4$  125 (vgl. H 211 Anm.).
- $C_{16}H_{13}O_2N$  (E I 437).
- $C_{16}H_{25}O_2N$  (H 810).
- $C_{16}H_{11}ON_2Cl$  (H 884).
- $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl$  (H 884).
- $C_{16}H_{12}O_2N_2Br$  478.
- $C_{13}H_{14}O_2N_2Br_2$  (E I 94).
- $C_{17}H_{10}O$  (H 981).
- $C_{17}H_{12}O$  (H 981).
- $C_{17}H_{12}O_3$  (H 840).
- $C_{17}H_{14}O_3$  (H 569).
- $C_{17}H_{14}O_2$  722.
- $C_{17}H_{16}N_4$  (E I 334).
- $C_{17}H_{15}O_3$  (E I 158).
- $C_{17}H_{15}O_3$  (H 1043).
- $C_{17}H_{15}O_6$  662.
- $C_{17}H_{15}O_2$  (E I 526).
- $C_{17}H_{26}O_6$  560.
- $C_{17}H_{11}O_2Br$  (H 781).
- $C_{17}H_{12}O_2N$  (H 755; E I 374).

Verbindung  $C_{17}H_{15}O_2N_2$  (E I 334).

- $C_{17}H_{15}O_2N_2$  567.
- $C_{17}H_{14}ON_2$  (H 704).
- $C_{17}H_{15}O_2N$  (E I 375).
- $C_{17}H_{15}O_4N$  570.
- $C_{17}H_{15}O_2N_2$  477.
- $C_{17}H_{15}O_2N_2$  570.
- $C_{17}H_{15}O_2N_2$  (H 480).
- $C_{17}H_{17}O_2N_2$  570.
- $C_{17}H_{15}ON_2$  469.
- $C_{17}H_{21}O_2Br$  (H 808).
- $C_{17}H_{14}O_2NCl$  (E I 374).
- $C_{15}H_{10}O_2$  (H 823).
- $C_{15}H_{10}N_2$  (H 690).
- $C_{15}H_{12}O_2$  360.
- $C_{15}H_{12}O_4$  (H 691, 977).
- $C_{15}H_{12}O_2$  (E I 525).
- $C_{15}H_{14}O_2$  (H 691).
- $C_{15}H_{14}O_7$  (E I 463).
- $C_{15}H_{14}O_2$  (H 480).
- $C_{15}H_{15}O_2$  (E I 106).
- $C_{15}H_{18}O_2$  339 (E I 463).
- $C_{15}H_{20}O_2$  (E I 355).
- $C_{15}H_{20}O_2$  (E I 239).
- $C_{15}H_{22}O_2$  (E I 346).
- $C_{15}H_{22}O_2$  662.
- $C_{15}H_{22}O_4$  (H 945).
- $C_{15}H_{24}O_2$  (E I 20).
- $C_{15}H_{12}ON_2$  (H 681).
- $C_{15}H_{15}O_2N$  570.
- $(C_{15}H_{18}O_2N)_x$  (H 917).
- $C_{15}H_{16}O_2Cl$  (E I 316).
- $C_{15}H_{15}O_2N_2$  534.
- $C_{15}H_{17}O_2N_2$  (H 691).
- $C_{15}H_{17}O_2N$  (E I 240).
- $C_{15}H_{15}O_2N$  (E I 355).
- $C_{15}H_{20}O_2N_2$  662.
- $C_{15}H_{21}O_2N$  (E I 355).
- $C_{15}H_{21}O_4N_2$  469.
- $C_{15}H_{25}O_2N$  568.
- $C_{15}H_{17}O_2N_2Br_4$  (H 817).
- $C_{15}H_{15}O_2ClH$  (H 252).
- $C_{15}H_{10}O_2$  640.
- $C_{15}H_{14}O_4$  (H 981).
- $C_{15}H_{14}O_2$  (H 63).
- $C_{15}H_{14}O_{10}$  340.
- $C_{15}H_{15}O_2$  485.
- $C_{15}H_{16}O_4$  (H 63).
- $C_{15}H_{18}O_2$  484.
- $C_{15}H_{17}O_2N$  619.
- $C_{15}H_{18}O_2N_2$  570.
- $C_{15}H_{19}O_2N$  (H 978).
- $C_{15}H_{23}O_2N_2$  E I 346).
- $C_{15}H_{27}O_2Cl$  (H 809).
- $C_{15}H_{15}O_2N_2Br$  (?) (H 521).
- $C_{15}H_{22}O_2NCl$  (H 1026).
- $C_{20}H_{14}O_2$  (H 697, 840).
- $C_{20}H_{14}O_2$  640 (H 1021).
- $C_{20}H_{18}O_2$  764 (H 1038).
- $C_{20}H_{18}O_2$  (H 840).
- $C_{20}H_{18}O_7$  (E I 393).
- $C_{20}H_{20}O_2$  (H 306; E I 136).
- $C_{20}H_{20}O_{10}$  (E I 521).
- $C_{20}H_{22}O_2$  616 (H 268, 272).
- $C_{20}H_{22}O_7$  (E I 136).

Verbindung  $C_{20}H_{25}O_7$  (H 462).

- $(C_{20}H_{25}O_2)_x$  3.
- $C_{20}H_{25}O$  (H 41; E I 19).
- $C_{20}H_{15}O_2Cl$  (H 741).
- $C_{20}H_{15}O_2Cl$  (H 840).
- $C_{20}H_{17}O_2N$  (E I 136).
- $C_{20}H_{17}O_2N$  570.
- $C_{20}H_{17}O_2Br$  (E I 429).
- $C_{20}H_{19}O_2N$  (E I 137).
- $C_{20}H_{19}O_2N$  570.
- $C_{20}H_{20}O_2N_2$  (E I 393).
- $C_{20}H_{21}O_2N$  617.
- $C_{20}H_{22}O_2N_4$  147.
- $C_{20}H_{24}O_2N_2$  459.
- $C_{21}H_{15}O_2$  591.
- $C_{21}H_{15}O_2$  647.
- $C_{21}H_{20}O_7$  (E I 394).
- $C_{21}H_{20}O_2$  (E I 461).
- $C_{21}H_{22}O_2$  (E I 211).
- $C_{21}H_{20}O_2$  305.
- $C_{21}H_{25}O_4$  442.
- $C_{21}H_{14}O_{10}N_2$  (H 700).
- $C_{21}H_{22}O_2N_2$  (E I 250).
- $C_{21}H_{28}O_2Br_2$  (H 42).
- $C_{22}H_{10}O_2$  310 (H 443).
- $C_{22}H_{12}O_2$  (E I 482).
- $C_{22}H_{14}O_2$  707.
- $C_{22}H_{15}O_2$  (E I 383).
- $C_{22}H_{12}O_2$  707.
- $C_{22}H_{16}O_{11}$  (E I 256).
- $C_{22}H_{20}O_4$  (H 840).
- $C_{22}H_{22}O_7$  (H 813, 1045).
- $C_{22}H_{22}O_{11}$  (E I 521).
- $C_{22}H_{28}O_7$  (E I 431).
- $C_{22}H_{26}O_4$  442, 443 (H 643).
- $C_{22}H_{28}O_2$  (H 938).
- $C_{22}H_{28}Cl_6$  (H 644).
- $C_{22}H_{20}O_4$  (H 797).
- $C_{22}H_{20}O_2$  442 (H 643).
- $C_{22}H_{22}O_4$  434.
- $C_{22}H_{17}ON$  (H 787).
- $C_{22}H_{17}O_2N$  (H 787).
- $C_{22}H_{19}O_2N$  (E I 352).
- $C_{22}H_{19}O_2N_2$  570.
- $C_{22}H_{21}O_2N$  (H 578; E I 285).
- $C_{22}H_{21}O_2N$  (H 577; E I 285).
- $C_{22}H_{23}O_{10}N_2$  (E I 461).
- $C_{22}H_{24}O_{10}N_2$  (E I 489).
- $C_{22}H_{22}O_2N_4$  (E I 427).
- $C_{22}H_{20}O_2$  (E I 116).
- $C_{22}H_{20}O_4$  (E I 517).
- $C_{22}H_{20}O_2$  (E I 337).
- $C_{22}H_{20}O_{10}$  (H 1035).
- $C_{22}H_{22}O_2$  (E I 381).
- $C_{22}H_{22}O_2$  (E I 517).
- $C_{22}H_{24}O$  (E I 167).
- $C_{22}H_{26}O_4$  (E I 402).
- $C_{22}H_{28}O_4$  (H 797).
- $C_{22}H_{28}O_2$  (E I 402).
- $C_{24}H_{20}ON_4$  (H 746).
- $C_{24}H_{21}O_2N$  570.
- $C_{24}H_{21}O_2N_4$  (H 925).
- $C_{24}H_{24}O_2N_4$  (H 925).
- $C_{24}H_{25}O_2N$  443, 444.
- $C_{24}H_{25}O_2N$  (E I 352).

Verbindung  $C_{24}H_{25}O_{15}N$  (H 556).

- $C_{24}H_{27}O_{15}N_2$  (H 934).
- $C_{24}H_{28}O_8N_4$  (E I 349).
- $C_{24}H_{28}O_9N_2$  (H 800).
- $C_{24}H_{28}O_9N_3$  (H 800).
- $C_{25}H_{26}O_5$  662.
- $C_{25}H_{26}O_{10}N_3$  737.
- $C_{26}H_{18}O$  (H 344).
- $C_{26}H_{18}O_2$  (H 344).
- $C_{26}H_{30}O_{12}$  (H 63).
- $C_{26}H_{23}O$  (H 723).
- $C_{26}H_{14}O_2N_3$  (H 355).
- $C_{26}H_{21}O_2N$  630.
- $C_{26}H_{21}O_8N_4$  (E I 349).
- $C_{26}H_{24}O_2N_4$  (E I 428).
- $C_{27}H_{20}O_5$  (H 344).
- $C_{27}H_{20}O_3$  (E I 491).
- $C_{27}H_{40}O_4$  303, 305.
- $C_{27}H_{27}O_2N$  (H 732).
- $C_{27}H_{29}O_{10}N_3$  737.
- $C_{27}H_{41}O_5N_2$  (H 716).
- $C_{28}H_{18}O_3$  (H 200).
- $C_{28}H_{16}O_8$  (H 480).
- $C_{28}H_{24}O_8$  (H 537).
- $C_{28}H_{20}O_2Cl_2$  (E I 152).
- $C_{28}H_{22}ON_4$  (H 71).
- $C_{28}H_{22}O_2N_3$  630.
- $C_{28}H_{22}O_4N_3$  469.
- $C_{28}H_{22}O_2N_2$  (H 840).
- $C_{28}H_{26}O_{10}Br_2$  733.
- $C_{29}H_{11}O_8Br_5$  (E I 524).
- $C_{29}H_{11}O_9I_5$  (E I 524).
- $C_{29}H_{22}O_3N_3$  469.
- $C_{29}H_{26}O_2N_3$  570.
- $C_{30}H_{21}O_{10}$  (H 594, 595).
- $C_{30}H_{21}O_{13}$  (E I 238).
- $C_{30}H_{42}O_3$  580.
- $C_{30}H_{42}O_2$  695.
- $C_{30}H_{60}O_5$  (E I 20).
- $C_{30}H_9O_{10}Br_7$  (E I 527).
- $C_{30}H_{12}O_{10}Br_3$  (E I 527).
- $C_{30}H_{18}O_{16}I_2$  (E I 527).
- $C_{30}H_{24}O_2N_3$  469.
- $C_{30}H_{25}O_2N_3$  (E I 346).
- $C_{30}H_{26}O_5N_3$  (H 808, 987).
- $C_{31}H_{24}O_{18}$  (E I 238).
- $C_{31}H_{24}O_2N_2$  (E I 346).
- $C_{32}H_{20}O_{10}$  739.
- $C_{32}H_{22}O_{11}$  739.
- $C_{32}H_{28}O_4$  (H 350).
- $C_{32}H_{18}O_{11}Br_4$  740.
- $C_{32}H_{22}O_7$  712.
- $C_{32}H_{24}O_5$  91.
- $C_{32}H_{25}O_{15}$  (E I 238).
- $C_{34}H_{22}O_4$  (E I 157).
- $C_{32}H_{26}O_7N_2$  (H 90).
- $C_{36}H_{22}O_2$  (H 923).
- $C_{36}H_{22}O_3$  629.
- $C_{36}H_{20}O_4$  (H 453).
- $C_{36}H_{20}O_{18}$  (H 63).
- $C_{36}H_{20}O_2$  (H 344).
- $C_{40}H_{22}O_4$  (H 344).
- $C_{40}H_{20}O_7$  (H 453).
- $C_{40}H_{21}O_6N$  (H 840).
- $C_{40}H_{22}O_7N_4$  (H 840).

Verbindung  $C_{44}H_{70}O_3$  (H 42; E I 19).

- $C_{42}H_{24}O_{11}$  (E I 122).
  - $C_{42}H_{24}O_{15}$  (E I 122).
  - $C_{42}H_{20}O_7$  (H 368).
  - $C_{42}H_{46}O_2$  (E I 520).
  - $C_{42}H_{20}O_{16}I_3$  (E I 527).
  - $C_{42}H_{42}O_4N_2$  (E I 348).
  - $C_{44}H_{24}O_2$  (H 668, 841).
  - $C_{44}H_{40}O_{10}$  (H 668).
  - $C_{44}H_{54}O_{10}Cl_2P$  (H 805).
  - $C_{44}H_{40}O_{12}$  (E I 527).
  - $C_{46}H_{22}O_{19}N_2$  (H 700).
  - $C_{46}H_{22}O_4N_2$  (H 833).
  - $C_{30}H_{24}ON_3$  495.
- Vesipyrin (H 79).
- Vinylenbisthiosalicylsäure (H 128; E I 55).
- Vinyloxy-äthylphenylacetoneitril 166.
- äthylphenylmalonsäurediäthylester 359.
- phenylbutyronitril 166.
- Violanthrondicarbonsäure 652.
- Vitin 202.

## W.

- Wintergrünöl 44 (H 70; E I 31).
- Wismutprotocatechusäure (H 392).
- Wismutsalicylat 35 (H 61).
- Wolframsäuresalicylat 35.

## X.

- Xenylglyoxylsäure (H 754).
- Xylenolphthalein vgl. 376.
- Xylorcincarbonsäure (H 431).
- Xyloyl- a. a. Dimethylbenzoyl-.
- Xyloynaphthalincarbonsäure 547.
- Xylylacetessigsäureäthylester (H 718).
- Xylylen-bisacetessigsäurediäthylester (H 905).
- cyanidoxalsäureäthylester (E I 451).
- Xylilglykolsäure (H 270).
- Xylilidenglykolbismethylcyanbenzyläther (H 263).
- Xyliltartronsäure (H 517).

## Y.

- Yangonasäure 735 (E I 491).
- Yangonasäuremethylester 736.

## Z.

- Zimtaldehyd-cyanhydrin (H 309; E I 136).
- oxyphenacetylhydrazon (H 209).
- Zimtsäure-benzoylacrylsäureanhydrid (H 723).
- bromhydrin 149 (H 251).
- chlorhydrin 148 (H 250; E I 110).
- cinnamoylsalicylsäureanhydrid (E I 40).
- jodhydrin 150 (H 252).
- Zinksalicylat 33 (H 60).
- Zuckerrübensapogonin 198.
- Zymphen (H 520).



## Nachträge und Berichtigungen.

### Ergänzungswerk II Band 1.

- Seite 809 Zeile 7 v. u. statt: „*Methyl- $\alpha$ -hexinyl-ke-ton*“ lies  
„*Methyl- $\alpha$ -heptinyl-ke-ton*“.  
„ 927 2. Spalte Zeile 17 v. u. ist in „— heptinylketon 809.“ abzuändern und nach Zeile 24 v. o. einzuordnen.

### Ergänzungswerk II Band 2.

- Seite 687 Zeile 9—8 v. u. statt „1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-essigsäure-(1)“ lies  
„1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-essigsäure-(1)-di-  
äthylester“.

### Ergänzungswerk II Band 3/4.

- Seite 25 Zeile 1 v. o. nach „einwirken“ füge ein „und kocht das Reaktionsprodukt mit  
10%iger Natronlauge“.  
„ 154 „ 28 v. o. statt „außerdem“ lies „N.N'-o-Phenylen-thioharnstoff-N-carbon-  
säureäthylester und“.  
„ 177 „ 2 v. u. und Seite 178 Zeile 17 v. o. nach „Alkohol“ füge ein „und Ver-  
seifen des Reaktionsprodukts mit siedender konzentrierter Salz-  
säure“.  
„ 494 „ 28/29 v. u. am Anfang der Zeile streiche „Diamino-benzol“.

### Ergänzungswerk II Band 5.

- Seite 402 Zeile 24 v. o. statt: „*2,6-Dimethyl-6-p-tolyl-hepten-(1 und 2)*“ lies  
„*2-Methyl-6-p-tolyl-hepten-(1 und 2)*“.  
„ 444 „ 6 v. o. nach „1985.“ füge zu „ — Bei der Zersetzung von Naphthalin-  
diozonid mit Wasser entstehen nicht Phthalsäure und Phthal-  
aldehyd (HARRIES, WEISS, A. 343 [1905], 372), sondern Phthal-  
aldehydsäure und geringe Mengen Phthalaldehyd (SEEKLES,  
R. 42, 707; 43, 330).“  
„ 744 3. Spalte Zeile 19 v. u. ist zu streichen.  
„ 751 2. Spalte nach Zeile 4 v. u. schalte ein „— tolylhepten 402.“

### Ergänzungswerk II Band 6.

- Seite 131 Zeile 13 v. u. statt „p-Kresol- $\omega$ -sulfonsäure“ lies „o-Kresol- $\omega$ -sulfonsäure(?)“.  
„ 144 „ 21—22 v. o. statt „Phenetol-disulfodichlorid-(2,5)“ lies „Phenetol-disulfo-  
dichlorid-(2,4)“.  
„ 348 „ 19—21 v. o. statt „; diese Säuren... erhalten wird“ lies „, die erstere bei  
120° als Hauptprodukt“.  
„ „ „ 21 v. o. streiche „auch“.  
„ 466 „ 19 v. u. statt „2370“ lies „2376“.  
„ 634 „ 18 v. u. statt „Benzhydrol“ lies „Trimethyl-benzhydryl-ammoniumbromid“.

**Ergänzungswerk II Band 7.**

- Seite 380 Zeile 18 v. o. nach „Liefert“ schalte ein: „bei der Oxydation, z. B. mit Dichromat, und nachfolgenden Kondensation“.
- „ 409 „ 5—6 v. o. statt „2,7-Dibrom-9-acetamino-fluoren“ lies „9-Acetamino-fluoren“.
- „ 715 „ 11 v. o. statt „10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-phenazin“ lies „10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin“.
- „ 922 1. Spalte, Zeile 1 v. u. statt „— phenylindenon 450“ lies „— indenon 450.“

**Ergänzungswerk II Band 8.**

- Seite 20 Zeile 15—14 v. u. statt „1-Cyan-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)“ lies „1-Cyan-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-on-(5)“.

**Ergänzungswerk II Band 9.**

- Seite 77 6. Spalte der Tabelle Zeile 5 v. u. statt „121“ lies „126“.
- „ 77 7. Spalte der Tabelle. Die auf Zeile 8 und 7 v. u. stehenden Zahlen (25 und 80) sind zu vertauschen.
- „ 77 8. Spalte der Tabelle. Die auf Zeile 6 und 5 v. u. stehenden Zahlen (16 und 79) sind zu vertauschen.
- „ 222 Zeile 9 v. u.,
- „ 224 „ 24—23 v. u.,
- „ 226 „ 8 v. u.,
- „ 228 „ 5—4 v. u. sowie
- „ 229 „ 5—6 v. o., Zeile 16—15 v. u., Zeile 11 v. u. und Zeile 4—3 v. u. statt „durch 70%igen und 95%igen Alkohol“ bzw. „mit 70%igem und 95%igem Alkohol“ lies „durch Kalilauge in 70%igem und 95%igem Alkohol“.
- „ 349 „ 1 v. o. statt „Kochen mit Natriummalonester“ lies „Kochen des Äthylesters mit Natriummalonester“.
- „ 415 „ 18 v. u. nach „5-Aminomethyl-tetralin“ füge ein „und großen Mengen Tetralin“.
- „ 415 „ 17 v. u. statt „außerdem“ lies „5-Aminomethyl-tetralin und“.
- „ 444 „ 6 v. o. statt „(H 644)“ lies „(H 644; E I 271)“.
- „ 555 „ 21 v. u. nach „(F: 136°)“ füge ein „oder 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(1.2)“.
- „ 693 „ 21—22 v. o. statt „Phosphortrichlorid“ lies „Phosphortribromid“.

**Ergänzungswerk II Band 10.**

- Seite 73 Zeile 10 v. u. nach „CO<sub>2</sub>H“ füge zu „(E I 57)“.
- „ 78 „ 28 v. o. nach der Strukturformel füge zu „(E I 60)“.
- „ 81 „ 6 v. o. nach „CO<sub>2</sub>H“ füge zu „(H 138)“.
- „ 111 „ 16 v. o. nach der Strukturformel füge zu „(H 187; E I 81)“.
- „ 138 „ 24 v. o. nach „benzoesäure“ füge zu „(vgl. a. S. 356 Anm.)“.
- „ 288 „ 9 v. u. nach der Strukturformel füge zu „(vgl. a. S. 356 Anm.)“.
- „ 364 „ 18—23 v. o. und die danebenstehende Formel sind zu streichen.
- „ 392 „ 30 v. o. nach „C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>“ füge zu „(E I 279)“.

**Hauptwerk Band 12.**

- „ 878 „ 23—24 v. o. statt „5-Brom-3-amino-toluol“ lies „5-Brom-3-acetamino-toluol“.
- „ 1191 „ 21 v. o. statt „C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NBr + HBr“ lies „C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NBr + HBr + Br<sub>2</sub>“.

**Hauptwerk Band 13.**

Seite 29 Zeile 15 v. o. statt „(Syst. No. 3473)“ lies „(Syst. No. 3803)“.

**Hauptwerk Band 28 (General-Sachregister).**

- Seite 70 2. Spalte Zeile 4, 3 u. 2 v. u. statt „23, 871“ lies „10, 871“.  
 .. 141 1. Spalte Zeile 21 v. u. statt „580“ lies „14, 580“.  
 .. 613 1. Spalte Zeile 3 v. o. statt „10, 179“ lies „10, 179 (79)“.  
 .. 732 1. Spalte Zeile 17 v. o. statt „706“ lies „706, 707“.  
 .. 892 2. Spalte Zeile 33 v. o. statt „10 (310)“ lies „4 (310)“.  
 .. 1117 1. Spalte Zeile 22 und 25 v. o. statt „25, 759“ lies „10, 759“.  
 .. 1357 1. Spalte Zeile 20 u. 21 v. o. statt „10, 770“ lies „10, 886“.  
 .. 1678 2. Spalte Zeile 31 v. u. statt „10, 358“ lies „10 (358)“.  
 .. 1764 2. Spalte Zeile 8 v. u. und S. 1765 1. Spalte Zeile 5 v. o. statt „Tribrom-“ lies  
 „Tribromoxy-“.  
 .. 1765 1. Spalte Zeile 1 v. o. statt „Tribromanilino-“ lies „Tribromoxyanilino-“.
-

**Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg**



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA